



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P



UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA

Facultad de Ciencias Exactas

Departamento de Química

**SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES
DE HÍBRIDOS ACRÍLICO-POLIURETÁNICOS Y
NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS COLOIDALES**

Trabajo de Tesis Doctoral

Lic. Pablo J. Peruzzo

Director: Dr. Javier I. Amalvy

TESIS
Nº 1240

(043.2) TESIS 01240	Universidad Nacional de La Plata Facultad de Ciencias Exactas Biblioteca 50 y 115 1º subsuelo biblioteca@exactas.unlp.edu.ar Tel 0221 422-6977/9 int. 129  DEX-58965
---------------------------	--

La Plata, marzo de 2009.-

23.04.2010

(043.2)
TESIS
01240

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Biblioteca
50 y 115 1° subsuelo
biblioteca@exactas.unlp.edu.ar
Tel 0221 422-6977/79 int. 129



DEX-68965

A Virgi.

Por vos "viejo", para vos "vieja".

AGRADECIMIENTOS

Durante esta etapa son muchas las personas que participaron e hicieron posible de una u otra forma el desarrollo de esta tesis, a quienes quiero expresarles mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar quiero agradecerle a mi familia: mis “viejos” y hermanos, que gracias a su ayuda me dieron la posibilidad de llegar a esta ciudad para desarrollar mis estudios.

A mis compañeros del Grupo Materiales Poliméricos: a Oscar, por su amistad, por enseñarme los secretos de los poliuretanos y mantenerme encarrilado en el camino del “plan de trabajo”; a Seba, por estos cuatro años compartidos, llenos de discusiones, ensayos, mates, pero en especial por su amistad e incondicional apoyo; a Gaby, Lucas y Poli, por su colaboración en algunos ensayos de esta tesis y por unirse a nuestro grupo con entusiasmo; por último y en especial a mi director, Javier, por abrirme las puertas al mundo científico y confiarme el desarrollo de este tema. A todos ellos gracias por conformar un ámbito de trabajo agradable e interdisciplinario.

A Jorge Vergara (ADELFA S.A.) por la provisión de materias primas empleadas en esta tesis; a Peter Greenwood de Eka Chemicals (Suecia) por la provisión del Bindzil® CC40; a Tomás Plivelic, por su colaboración en la adquisición e interpretación de las curvas de SAXS y WAXS; al Dr. F. Galembeck y su grupo (Departamento de Química, UNICAMP, Campinas, Brasil), por permitirnos estudiar nuestros sistemas mediante las técnicas TEM-EELS y AFM-SPM; al Dr. Jorge Vega, por su colaboración en la determinación de los pesos moleculares de los poliuretánicos sintetizados.

Al I.N.I.F.T.A., por abrirnos sus puertas y permitirnos desarrollar nuestra tarea libremente, y al L.I.M.F., en especial al Ing. Carlos Llorente, por permitirme realizar los ensayos de propiedades mecánicas y DSC.

Por último, deseo agradecer a la Comisión Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), a la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT), al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (L.N.L.S.) y a la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC-PBA), por el apoyo económico recibido sin el cual no se podría haber realizado este trabajo.

RESUMEN

Síntesis y Caracterización de Híbridos Poliuretano/Acrílico y Nanocompuestos Poliméricos Coloidales

Pablo J. Peruzzo

Este trabajo presenta la síntesis de dispersiones acuosas de híbridos poliuretano/acrílico con diferente contenido de acrílico (10, 30, 50, 70, 90 %p/p) mediante la polimerización de monómeros acrílicos (metacrilato de metilo, acrilato de *n*-butilo y ácido acrílico) en presencia de tres tipos de poliuretanos con grupos vinílicos terminales sintetizados a base de poli(propilenglicol) de $M_w=1000$, ácido dimetilol propiónico, metacrilato de 2-hidroxi etilo y tres diisocianatos diferentes (diisocianato de isoforona, diisocianato de meta tetrametilxilileno y diisocianato de 4,4'-d ciclohexil metileno), como también la síntesis de dispersiones acuosas de nanocompuestos de sílice/poliuretano con diferente contenido de sílice (5, 10 y 15 %p/p) a base de nanosílice organomodificada con tamaño de partículas de 12 nm y un poliuretano a base de poli(propilenglicol) de $M_w=1000$, ácido dimetilol propiónico, metacrilato de 2-hidroxi etilo y diisocianato de isoforona. El trabajo se completa con la caracterización de los prepolímeros poliuretánicos, de las dispersiones acuosas y las películas obtenidas por “*casting*” a partir éstas, antes y después de un tratamiento térmico para completar la coalescencia (denominado también como “curado”), y su comparación con las propiedades de las respectivas mezclas físicas preparadas a partir de la simple combinación de dispersiones acuosas de los componentes puros.

ABSTRACT

Synthesis and Characterization of Polyurethane/Acrylate Hybrids and Colloidal Polymeric Nanocomposites

Pablo J. Peruzzo

Polyurethane/acrylate hybrids in a broad range of composition (10, 30, 50, 70 and 90 wt.% of acrylic content), were obtained by dispersion polymerization of acrylic monomers (methyl methacrylate/n-butyl acrylate/acrylic acid mixture) in the presence of preformed polyurethane chains with polymerizable terminal vinyl groups, which was synthesized by polyaddition of poly(propylene glycol) ($M_w=1000$), 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid, 2-hydroxyethyl methacrylate and three different diisocyanates (isophorone diisocyanate, tetramethylxylene diisocyanate and 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate). In addition, the synthesis of nanosilica/polyurethane hybrid nanocomposites by two different preparative methods starting from a polyurethane prepolymer (poly(propylene glycol), 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid, 2-hydroxyethyl methacrylate, isophorone diisocyanate) and with different nanosilica content (5, 10 y 15 wt.%) is presented. Polyurethanic prepolymer, hybrid systems aqueous dispersions and films prepared from dispersions (with and without thermal treatment) were characterized. Blends with the same composition than hybrid systems were also prepared by mixing aqueous dispersions of individual components, and their properties were compared with the corresponding hybrids systems.

INDICE

I- INTRODUCCIÓN

I.1- INTRODUCCION GENERAL 3

I.2- POLIURETANOS 5

I.2.1- Química de los poliuretanos 5

I.2.2- Poliuretanos dispersables en agua 7

I.2.3- Métodos de síntesis de dispersiones de poliuretanos en base acuosa 9

I.2.3.1- Prepolímero en masa (*Prepolymer-ionomer mix process*)

I.2.3.2- En solución (*Solution process*)

I.2.3.3- Fusión-dispersión-condensación (*Melt-dispersion-condensation process*)

I.2.3.4- Cetimina-cetazina (*Ketimine-ketazine process*)

I.2.3.5- Síntesis en miniemulsión (*Miniemulsion process*)

I.2.3.6- Métodos de no-isocianato (*Non-isocyanate methods*)

I.2.4- Monómeros utilizados en la preparación de poliuretanos 12

I.3- SISTEMAS POLIURETANO/ACRILICO 17

I.3.1- Acrílicos 17

I.3.1.1- Química de los acrílicos 17

I.3.1.2- Síntesis de dispersiones acrílicas en base acuosa 19

I.3.1.2.1- Polimerización en suspensión

I.3.1.2.2- Polimerización en emulsión

I.3.2- Sistemas poliuretano/acrílico 22

I.3.3- Métodos de preparación de dispersiones de sistemas poliuretano/acrílico 24

I.3.3.1- Mezclas físicas de dispersiones acuosas de poliuretano y acrílico

I.3.3.2- Dispersiones acuosas de híbridos poliuretano/acrílico

I.3.4- Monómeros acrílicos utilizados en la preparación de dispersiones acrílicas y dispersiones de híbridos poliuretano/acrílico en base acuosa 26

I.4- SISTEMAS NANOSILICE/POLIURETANO 27

I.4.1- Nanomateriales poliméricos 27

I.4.2- Sistemas nanosilice/poliuretano 29

I.5- OBJETIVOS 30

II- PARTE EXPERIMENTAL

II.1- MATERIALES 35

II.1.1- Lista de reactivos 35

II.1.2- Determinaciones analíticas sobre los reactivos empleados en este trabajo 36

II.1.2.1.- Determinación del número de hidroxilo del poliol (N° OH)

II.1.2.2.- Determinación del peso molecular del poliol mediante cromatografía de permeación en geles (GPC)

II.1.2.3.- Determinación del contenido de grupos isocianato (% NCO)

II.2- SINTESIS DE LOS SISTEMAS POLIMERICOS, PURIFICACIÓN Y PREPARACION DE LAS PELICULAS 38

II.2.1- Dispersiones poliuretánicas 38

II.2.1.1- Seguimiento de la síntesis de los prepolímeros poliuretánicos mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) empleando la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR) 38

II.2.1.2- Síntesis de las dispersiones acuosas de poliuretano 40

II.2.1.2.1- Síntesis del prepolímero

II.2.1.2.2- Síntesis del prepolímero con grupos vinílicos terminales.

II.2.1.2.3- Neutralización

II.2.1.2.4- Dispersión y extensión de cadena

II.2.1.3- Síntesis de la dispersión poliuretánica polimerizada 43

II.2.2- Sistemas poliuretano/acrílico 43

II.2.2.1- Síntesis de la dispersión acrílica 43

II.2.2.2- Síntesis de las dispersiones de híbridos poliuretano/acrílico 46

II.2.2.3- Preparación de dispersiones mezcla de poliuretano/acrílico 45

II.2.3- Sistemas nanosílice/poliuretano 48

II.2.3.1- Síntesis de dispersiones de nanocompuestos de nanosílice/poliuretano 48

II.2.3.2- Preparación de dispersiones de mezclas nanosílice/poliuretano 49

II.2.4- Purificación de las dispersiones 49

II.2.5- Preparación de las películas 50

II.2.6- Tratamiento térmico de las películas (“curado”) 51

II.3- CARACTERIZACIÓN 51

- II.3.1- Peso molecular de los prepolímeros y polímeros poliuretánicos mediante cromatografía de permeación en geles (GPC) 51
- II.3.2- Contenido de sólidos 52
- II.3.3- Tamaños de partículas 53
- II.3.4- Potencial Zeta 53
- II.3.5- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) 53
- II.3.6.- Resonancia magnética nuclear de ^1H ($^1\text{H-NMR}$) y ^{13}C ($^{13}\text{C-NMR}$) 53
- II.3.7- Espectroscopia UV-Vis 54
- II.3.8- Fracción gel 54
- II.3.9- Experimentos de rayos X con radiación sincrotrón. 54
 - II.3.9.1- Dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS) 58
 - II.3.9.2- Difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS) 59
- II.3.10- Microscopía electrónica de transmisión 60
 - II.3.10.1- Microscopía electrónica de transmisión convencional (TEM) 60
 - II.3.10.2- Microscopía Electrónica de Transmisión asociada a espectroscopia de pérdida de energía de electrones (TEM-EELS: ESI) 60
- II.3.11- Microscopía de fuerza atómica con contraste de fase (AFM-PCM) 61
- II.3.12- Calorimetría diferencial de barrido (DSC) 63
- II.3.13.- Propiedades mecánicas de tracción 64
- II.3.14.- Dureza 64
 - II.3.14.1.- Dureza Buchholz 64
 - II.3.14.2.- Dureza al lápiz 65
- II.3.15.- Rugosidad 66

III- RESULTADOS Y DISCUSION

III.1- MATERIAS PRIMAS 71

- III.1.1- PPG1000 71
 - III.1.1.1- Número de hidroxilo ($\text{N}^\circ \text{OH}$)
 - III.1.1.2- Cromatografía de permeación en geles (GPC)
 - III.1.1.3- Análisis espectroscópico: FTIR, $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$

III.1.2- Diisocianatos 75

III.1.2.1- Determinación del contenido de grupos isocianato (% NCO)

III.1.2.2- Análisis espectroscópico: FTIR, ¹H-NMR y ¹³C-NMR

III.1.2.2.1- Diisocianato de isoforona (IPDI)

III.1.2.2.2- Diisocianato de tetrametilénxilileno (TMXDI)

III.1.2.2.3- Diisocianato de 4,4'-díciclohexilmetileno (H12MDI)

III.2- POLIURETANOS 84

III.2.1- Seguimiento de la síntesis de los prepolímeros poliuretánicos mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR) 84

III.2.2- Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (¹H-NMR y ¹³C-NMR) 90

III.2.3- Cromatografía de permeación en geles (GPC) 103

III.3- SISTEMAS POLIURETANO/ACRÍLICO 105

III.3.1- Sistemas basados en IPDI 105

III.3.1.1- Híbridos 105

III.3.1.1.1- Sistemas sintetizados y contenido de sólidos

III.3.1.1.2- Tamaños de partículas y potencial Zeta

III.3.1.1.3- Fracción gel

III.3.1.1.4- Espectroscopía UV-Visible

III.3.1.1.5- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

III.3.1.1.6- Microscopías TEM y TEM-ESI

III.3.1.1.7- Microscopía de contraste de fase (PCM)

III.3.1.1.8- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

III.3.1.1.9- Dispersión de rayos-X a bajos ángulos (SAXS)

III.3.1.1.10- Difracción de rayos-X a altos ángulos (WAXS)

III.3.1.1.11- Propiedades mecánicas de tracción

III.3.1.1.12- Dureza Buchholz

III.3.1.1.13- Dureza al lápiz

III.3.1.1.14- Rugosidad

III.3.1.2- Mezclas físicas 133

III.3.1.2.1- Sistemas preparados

III.3.1.2.2- Fracción gel

- III.3.1.2.3- Espectroscopia UV-Visible
- III.3.1.2.4- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)
- III.3.1.2.5- Microscopía TEM
- III.3.1.2.6- Microscopía de contraste de fase (PCM)
- III.3.1.2.7- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- III.3.1.2.8- Dispersión de rayos-X a bajos ángulos (SAXS)
- III.3.1.2.9- Difracción de rayos-X a altos ángulos (WAXS)
- III.3.1.2.10- Propiedades mecánicas de tracción
- III.3.1.2.11- Dureza Buchholz
- III.3.1.2.12- Dureza al lápiz
- III.3.1.2.13- Rugosidad

III.3.2- Sistemas basados en TMXDI y H12MDI 150

III.3.2.1- Híbridos 150

- III.3.2.1.1- Sistemas sintetizados y contenido de sólidos
- III.3.2.1.2- Tamaños de partículas
- III.3.2.1.3- Fracción gel
- III.3.2.1.4- Espectroscopia UV-Visible
- III.3.2.1.5- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)
- III.3.2.1.6- Microscopía TEM
- III.3.2.1.7- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- III.3.2.1.8- Dispersión de rayos-X a bajos ángulos (SAXS)
- III.3.2.1.9- Propiedades mecánicas de tracción
- III.3.2.1.10- Dureza Buchholz
- III.3.2.1.11- Dureza al lápiz
- III.3.2.1.12- Rugosidad

III.3.2.2- Mezclas físicas 173

- III.3.2.2.1- Sistemas preparados
- III.3.2.2.2- Fracción gel
- III.3.2.2.3- Espectroscopia UV-Visible
- III.3.2.2.4- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)
- III.3.2.2.5- Microscopía TEM
- III.3.2.2.6- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)
- III.3.2.2.7- Dispersión de rayos-X a bajos ángulos (SAXS)

III.3.2.2.8- Propiedades mecánicas de tracción

III.3.2.2.9- Dureza Buchholz

III.3.2.2.10- Dureza al lápiz

III.3.2.2.11- Rugosidad

III.3.3- Conclusiones 190

III.4- SISTEMAS NANOSILICE/POLIURETANO 192

III.4.1- Sistemas preparados

III.4.2- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

III.4.3- UV-Visible

III.4.4- Dispersión de rayos-X a bajos ángulos (SAXS)

III.4.5- Microscopía TEM

III.4.6- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

III.4.7- Dureza Buchholz

III.4.8- Rugosidad

III.4.9- Comportamiento cualitativo frente a la llama

III.4.10- Conclusiones 207

IV- CONCLUSIONES GENERALES 209

V- TRABAJOS FUTUROS 213

VI- APENDICES 217

VI.1-APENDICE I: INFORMACION ADICIONAL SOBRE LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

VI.1.1- Espectro HSQC-NMR de PPG1000

VI.1.2- Espectros FTIR, ¹H-NMR y ¹³C-NMR de HEMA

VI.1.3- Espectros FTIR DMPA

VI.2-APENDICE II: CURVAS DE CALIBRACIÓN DEL SEGUIMIENTO DE LAS REACCIONES

VI.3-APENDICE III: CURVA DE CALIBRACIÓN EMPLEADA EN LA CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GELES

VI.4-APENDICE IV: CROMATOGRAMA DE PERMEACIÓN EN GELES Y PESO MOLECULAR DE AC

VII- LISTADO DE ESQUEMAS, FIGURAS Y TABLAS 231

VII.1- ESQUEMAS

VII.2- FIGURAS

VII.3- TABLAS

VIII- REFERENCIAS 243

I

INTRODUCCIÓN

I.1- INTRODUCCIÓN GENERAL

Los poliuretanos son polímeros o macromoléculas formados a partir de la reacción entre un poliisocianato y un polialcohol. La amplia variedad de sustancias disponibles para la elección de las materias primas permite realizar diversas combinaciones en la síntesis de estos sistemas, pudiéndose obtener en consecuencia un gran número de poliuretanos con propiedades muy diferentes.

En general, estos sistemas presentan una excelente calidad de película (brillo y terminación) y cuentan con una alta resistencia a la intemperie, a la abrasión y a la radiación U.V., además de una gran resistencia a los agentes químicos, solventes, aceites y grasas. Esto pone de manifiesto la gran versatilidad de este polímero, motivo por el cual son ampliamente utilizados en la industria de las pinturas y revestimientos para acabados en general, donde se requiera una terminación excelente (alto brillo) y a la vez una gran resistencia química y mecánica. Estos productos han sido desarrollados en los últimos 70 años y en la actualidad son requeridos para una gran variedad de aplicaciones, ya sea en forma de espumas, elastómeros o recubrimientos ^[1].

Los isocianatos fueron sintetizados por primera vez por Wurst en 1848; no obstante, fue recién alrededor de un siglo después cuando en 1937, en un intento por crear una nueva fibra que compitiera con el nylon, Otto Bayer inventó el primer poliuretano ^[2].

Inicialmente fueron empleados para fabricar espumas y compuestos plásticos empleados como aislantes térmicos y acústicos durante la Segunda Guerra Mundial. Fue recién en los 50's que se desarrolló el primer recubrimiento, cuando fue posible fabricar en gran escala poliuretanos derivados del diisocianato de tolueno (TDI).

El rápido desarrollo de estos materiales permitió pronto a los fabricantes de vehículos el uso de recubrimientos poliuretánicos: en los 70's, los poliuretanos fueron introducidos masivamente para aplicaciones en el campo de la industria automotriz.

Con el crecimiento de la legislación en materia de medio ambiente, dirigida en particular hacia la reducción del contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC's) en las formulaciones de éstos productos ^[3,4], los productores de poliisocianatos y polioles han trabajado en conjunto con los fabricantes de pinturas y recubrimientos para desarrollar en los últimos años productos con bajo contenido de VOC's o libres de VOC's. En este sentido, en 1985 Mercedes Benz utilizó como productos de terminación recubrimientos poliuretánicos con altos contenidos de sólidos, y 1989 vio el nacimiento del primer recubrimiento

poliuretánico de dos componentes en base acuosa ^[1]. Desde entonces, el desarrollo de dispersiones acuosas de poliuretanos ha sido continuo.

Como consecuencia del aumento de las aplicaciones para las cuales eran originalmente requeridas, a las dispersiones poliuretánicas le fueron exigidas nuevas propiedades y prestaciones. Esto derivó en el estudio de la incorporación de otros materiales (orgánicos u inorgánicos) a los sistemas poliuretánicos, ya sea mediante la preparación de mezclas físicas como también mediante la preparación de materiales híbridos orgánico-orgánico u orgánico-inorgánico, en un intento por combinar las características de los materiales de origen, explorar posibles sinergias entre ellas y/o acceder a nuevas propiedades. Una de las combinaciones desarrolladas fueron las de poliuretano/acrílico ^[5,6]. Por el lado de los materiales orgánico-inorgánico, los compuestos de sílice/poliuretano tomaron gran relevancia ^[7].

Con el impulso que cobró la Nanotecnología en los últimos años, la síntesis y estudio de materiales con dimensiones en la escala del nanometro se volvió muy popular en muchos campos de la ciencia, y los materiales poliméricos no fueron ajenos a esta demanda. El empleo de nanopartículas y el desarrollo de técnicas eficientes para lograr la incorporación en forma homogénea de distintos materiales (polímeros y/o nanopartículas) a una matriz polimérica con el objeto de preparar materiales nanoestructurados, se han vuelto temas centrales de investigación en la actualidad ^[8].

Por lo tanto es muy grande el interés en que materiales nanoestructurados a base de poliuretanos amigables con el medio ambiente sean continuamente desarrollados ya que su importancia en la vida cotidiana es significativa. La mayor parte de los trabajos sobre la preparación de esta clase de sistemas en dispersión acuosa se encuentra bajo la forma de patentes. Son pocos los artículos presentes en la literatura que describen en forma detallada y de manera sistemática la síntesis de las dispersiones como también el estudio de las propiedades de las películas obtenidas a partir de éstas. Por esta razón, y teniendo en cuenta que estos sistemas son de aplicaciones industriales y tecnológicas, se consideró de interés abordar el estudio sistemático de cómo varían las propiedades de los poliuretanos cuando es combinado con cantidades variables de acrílico, como también la influencia de la incorporación de nanopartículas de sílice sobre esta matriz polimérica.

La primera parte de este trabajo presenta una introducción a los aspectos generales de la química de los poliuretanos, ya que éstos constituyen el componente base de los materiales poliméricos que aquí se preparan. A continuación se detallan los aspectos más importantes de los sistemas híbridos poliuretano/acrílico y de los nanocompuestos nanosílice/poliuretano. En base a la información descrita, se plantean los objetivos generales y específicos de ésta tesis.

La siguiente parte se dedica a la sección experimental, donde se describen los métodos sintéticos y las técnicas analíticas empleadas en la caracterización de los materiales.

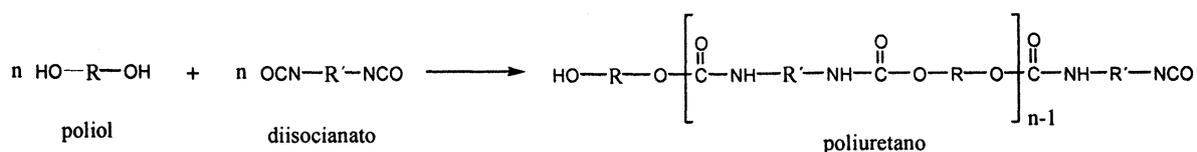
Posteriormente se presentan y discuten los resultados obtenidos divididos en cuatro secciones: las dos primeras se ocupan de los resultados más importantes de la caracterización de las materias primas, prepolímeros y polímeros poliuretánicos; en la tercera sección se detallan los resultados de los sistemas poliuretano/acrílico y por último se muestran los resultados de los sistemas nanosílice/poliuretano, presentando en cada caso las conclusiones parciales para cada sistema.

Por último, se presentan las conclusiones generales y trabajos futuros.

1.2- POLIURETANOS

1.2.1- Química de los poliuretanos

Los poliuretanos se sintetizan mediante una reacción de poliadición en etapas a partir de compuestos polihidroxiados (ya sean moléculas sencillas o polímeros) normalmente conocidos como polioles, y poliisocianatos (también sencillos o poliméricos), ambos con funcionalidad igual o superior a dos, formando enlaces uretano. El Esquema 1 muestra una reacción genérica de obtención de un poliuretano lineal a partir de un poliol di-hidroxiado y de un diisocianato.

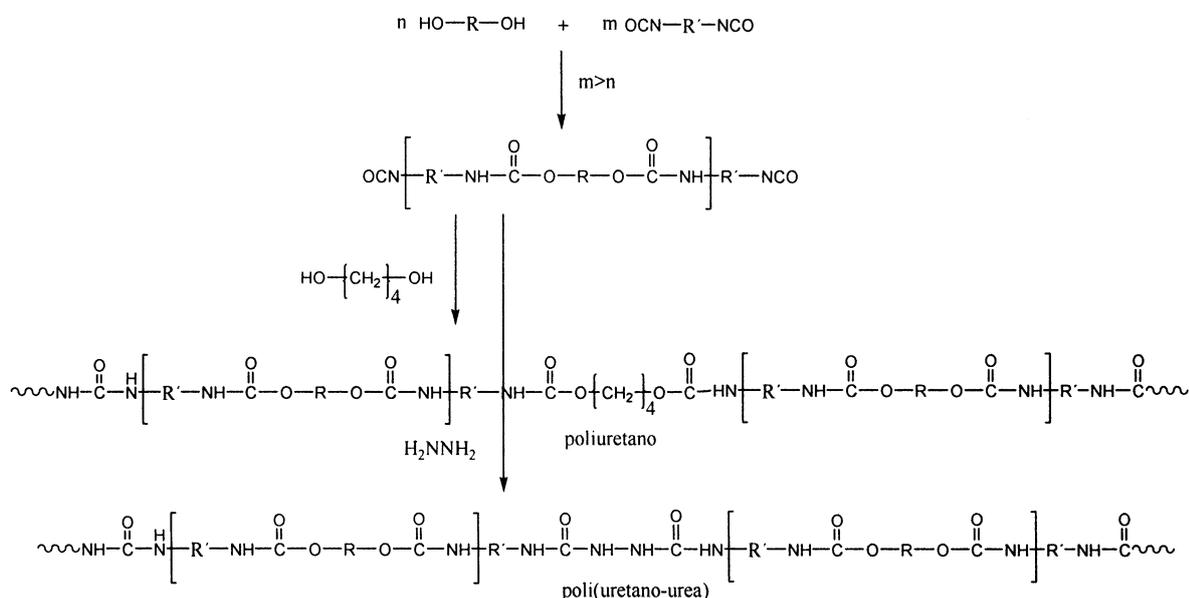


Esquema I.2.1.1- Representación esquemática de la síntesis de un poliuretano.

Las propiedades finales del material poliuretánico estarán determinadas por la funcionalidad del poliol y el poliisocianato, la naturaleza química de R y R' y la relación poliol/poliisocianato, como también por la temperatura a la cual es llevada a cabo la reacción, el solvente utilizado, tipo y cantidad de catalizador empleados entre otras variables.

En general, se utiliza un ligero exceso de poliisocianato o de poliol durante la preparación de estos materiales, de manera que de la reacción entre los monómeros se obtiene un prepolímero constituido de cadenas de bajo peso molecular con grupos terminales -NCO u -OH reactivos, dependiendo de la razón entre el número de equivalentes-gramo de los

monómeros. El peso molecular de las cadenas es incrementado posteriormente a través de una reacción de extensión de cadena con un compuesto di- o tri- funcional adecuado, normalmente de bajo peso molecular, conocido como extensor de cadena. Los más comúnmente usados son compuestos con grupos hidroxilo (-OH) u amino (-NH₂), llevando los últimos a un poli(uretano-urea) como producto final. (Esquema 2).



Esquema I.2.1.2- Representación esquemática de la síntesis de un poliuretano y de un poli(uretano-urea).

Los monómeros hidroxilados pueden ser de bajo peso molecular (1,4-butanodiol), polímeros sintéticos (como poliéteres, poliésteres, polibutadienos hidroxilados, etc.), o polímeros naturales (celulosa, lignina, aceites naturales, etc.). Los poliisocianatos pueden ser aromáticos, aromáticos-alifáticos, alifáticos y cicloalifáticos. La gran variedad de poliisocianatos y polioles disponibles para la síntesis de poliuretanos posibilita la producción de polímeros lineales o reticulados que lleva a una amplia gama de productos con propiedades finales diversas.

En general, estos sistemas se caracterizan por combinar resistencia a los solventes y a diversos compuestos químicos con excelente estabilidad frente a las condiciones ambientales. Tienen la capacidad de formar películas con excelentes propiedades mecánicas con un balance ideal entre propiedades de dureza y flexibilidad aun a bajas temperaturas. Esto le confiere la posibilidad de utilizarse en productos de terminación con alto brillo.

Como se indicó anteriormente, la variedad de monómeros disponibles para la síntesis de los poliuretanos posibilita la producción de muchos tipos diferentes de estos sistemas. El

hecho de que cualquier molécula conteniendo hidrógeno activo tenga la capacidad de reaccionar con un grupo isocianato ($-NCO$), genera la posibilidad de introducir dentro de la cadena poliuretánica cualquier grupo funcional, tales como vinílico, éster, amonio terciario, etc. Esto abre una nueva ventana dentro de la química de los poliuretanos, ya que mediante la incorporación de nuevos grupos funcionales aparece la variante de combinar las características de distintos tipos de materiales, conduciendo a la preparación de los actualmente llamados materiales híbridos.^[9,10,11]

1.2.2- Poliuretanos dispersables en agua

En las últimas décadas ha crecido el interés por el medio ambiente y la ecología dentro de la población mundial. Restricciones gubernamentales, principalmente en Europa, respecto del uso de las sustancias orgánicas volátiles (VOC's) son de fundamental importancia para el desarrollo de sistemas químicos menos contaminantes. Entre estos se destacan los sistemas acuosos.

Una dispersión acuosa es un sistema coloidal, en el cual las partículas poliméricas están dispersas en una fase continua acuosa. El tamaño de partículas puede variar en el rango de 10 a 5000 nm y tiene influencia directa sobre la estabilidad de la dispersión. Partículas mayores que 1000 nm generalmente son inestables en relación a la sedimentación, en cuanto que partículas con diámetros menores que 200 nm producen dispersiones estables, aun cuando presentan una gran energía de superficie, lo que favorece la formación de películas.^[12]

Las dispersiones acuosas son no tóxicas, no inflamables, no contaminantes. Durante el proceso de secado solamente se evapora agua, contrario de lo que sucede con las resinas poliuretánicas diluidas en solventes orgánicos, en la cual los vapores liberados durante su aplicación son tóxicos, contaminantes e inflamables. Además de su menor costo, las dispersiones acuosas en el rango de 30 a 50% de sólidos presentan viscosidades mucho más bajas que las resinas disueltas en solventes orgánicos, facilitando de esta manera su aplicación, siendo que los mismos polímeros en solución serían tan viscosos que su aplicación se tornaría difícil. Otra ventaja es la posibilidad de sintetizar poliuretanos de alto peso molecular sin el consecuente aumento de viscosidad de la resina.

Las dispersiones acuosas de poliuretano, cuya tecnología continúa en amplio desarrollo, se están volviendo cada vez más importantes desde su entrada al mercado internacional. Como muchos otros materiales poliméricos, los poliuretanos convencionales no

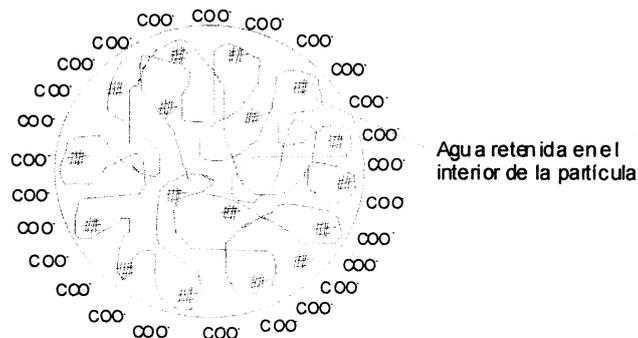
son compatibles con el agua, por tal razón son necesarias algunas modificaciones en el proceso de producción de modo de hacer posible la generación de una dispersión acuosa.

Cadenas de prepolímero con grupos terminales isocianato ($-NCO$) y peso molecular inferiores a 8000 pueden ser dispersas en agua cuando existe la presencia de grupos o segmentos hidrofílicos en el esqueleto polimérico, que pueden ser provenientes de un monómero constituyente de la cadena de prepolímero o de un extensor de cadena.

Durante la síntesis, pueden incorporarse a la cadena dioles o diaminas portadoras de grupos funcionales que puedan ser convertidos en sales, dando origen a un tipo de poliuretano que es denominado ionómero. En general, se conocen ionómeros conteniendo grupos catiónicos como sulfonio (R_3S^+), fosfonio (R_4P^+) y amonio (R_4N^+); grupos aniónicos, como carboxilato (COO^-), sulfonato (SO_3^-), distribuidos a lo largo de la cadena. La cantidad de esos grupos dentro de la cadena varía entre el 0,5 y el 10 %p/p en relación a los sólidos totales. Esos centros ionizables, después de ser neutralizados con reactivos adecuados con la consecuente formación de la sal, actúan como emulsificantes internos tornando soluble en agua la cadena polimérica. Existe otro tipo de dispersión llamada no iónica, donde el poliuretano posee segmentos hidrofílicos, generalmente bajo la forma de ramificaciones como, por ejemplo, los provenientes de poli(etilenglicol) con pesos moleculares en el rango de los 200 a 4000 Da. Este tipo de dispersión presenta la desventaja de ser menos estable en relación a las iónicas.

El proceso de dispersión del prepolímero hidrofílicamente modificado, promovido por alta agitación del medio de reacción (comúnmente entre 300 y 350 rpm), puede realizarse de dos formas: agregando el agua sobre el prepolímero o volcando el prepolímero sobre el agua. En cuanto al primer caso, pueden observarse tres etapas bien distintas. En el medio orgánico, los grupos iónicos están agregados y estabilizados por fuerzas coulombianas. Con la adición de agua se produce una destrucción de estos agregados debido a la hidratación de los centros hidrofílicos, observándose el descenso de la viscosidad del medio. Las porciones hidratadas van aumentando a medida que se adiciona mas agua al sistema, llevando esto a una asociación y alineamiento de los segmentos hidrofóbicos con la consecuente reducción de la movilidad, lo que provoca entonces un aumento en la viscosidad del medio. Regiones acuosas discretas son formadas en el interior de la matriz polimérica con la presencia de los centros hidrofílicos en la interfase. A medida que más agua va siendo adicionada, las regiones hidrofóbicas se van haciendo cada vez más pequeñas hasta que finalmente ocurre la inversión de fases, desintegrándose la matriz polimérica en gotas esféricas ^[13].

Una partícula dispersada típica (Esquema I.2.2) esta formada por una capa externa compuesta por porciones hidrofílicas de la molécula (segmentos hidrofílicos, grupos iónicos neutralizados, enlaces uretano). La composición de esta porción gobierna el tamaño de las partículas. A diferencia de lo que ocurre en una estructura micelar típica de un surfactante, en una partícula de polímero dispersa en agua no ocurre una separación clara entre las porciones hidrofílicas e hidrofóbicas de las moléculas, debido a la propia estructura de las cadenas. Además de eso, existen porciones acuosas retenidas en el interior de la partícula [14].



Esquema I.2.2- Modelo esquemático de una partícula de poliuretano dispersa en agua.

I.2.3- Métodos de síntesis de dispersiones de poliuretanos en base acuosa

Varios procesos han sido desarrollados para la producción de dispersiones acuosas de poliuretano. Las condiciones de reacción utilizadas son de suma importancia pues determinan la estructura del polímero y las características fisicoquímicas de las dispersiones y consecuentemente, del producto final.

Los primeros trabajos sobre la obtención de poliuretanos a base acuosa describen procesos que utilizaban alta fuerza de cizalla y el uso de surfactantes externos (*emulsifier-shear force method*) como dodecilsulfato de sodio. Las dispersiones obtenidas estaban constituidas por partículas muy grandes y por lo tanto eran inestables, además de que el uso de surfactantes disminuía la resistencia al agua del producto final por lo cual no fueron exitosas comercialmente [15].

Distintos avances se fueron sucediendo hasta que un trabajo iniciado por Bayer en 1962 llevó a la obtención de los ionómeros [16], que resultó en la obtención de dispersiones acuosas de alta calidad sin la presencia de tensioactivos y los defectos que estos conllevaban (menor resistencia al agua, migración del emulsificante hacia la superficie).

A partir de esto, varios procesos de importancia tecnológica fueron desarrollados. La mayoría tienen la característica común de ser un proceso que se realiza en dos etapas: en el

primer paso se produce la formación de cadenas de prepolímero, ya sea en masa o en presencia de solvente, y en una segunda etapa el prepolímero obtenido es dispersado en agua. Los métodos más recientes ya describen la obtención de la dispersión poliuretánica directamente en el medio acuoso, convirtiéndose de esta manera en un método de una sola etapa. Los procesos más utilizados se describen brevemente a continuación, siendo los de uso más extendido la síntesis de “prepolímero en masa” y la de “prepolímero en solución”^[17].

I.2.3.1- Prepolímero en masa (*Prepolymer-ionomer mix process*)

El proceso que involucra la síntesis en masa de un prepolímero ionómero es conocido como *prepolymer-ionomer mix process*, el cual inicialmente conduce a la formación de cadenas de bajo peso molecular que son dispersadas en agua y tienen su peso molecular aumentado por una reacción de extensión de cadena (Esquema I.2.3.1). En algunos casos se utiliza el solvente N-metil-2-pirrolidona (de alto punto de ebullición) para facilitar la dispersión del prepolímero. Este permanece en el producto final favoreciendo también la coalescencia de las partículas durante la formación de las películas, aunque esta práctica es cada vez menos frecuente para evitar la presencia de este solvente en las formulaciones. En este método, la viscosidad del prepolímero es un parámetro crítico y no puede ser muy alta para permitir que la etapa de dispersión sea llevada a cabo con éxito.

I.2.3.2- En solución (*Solution process*)

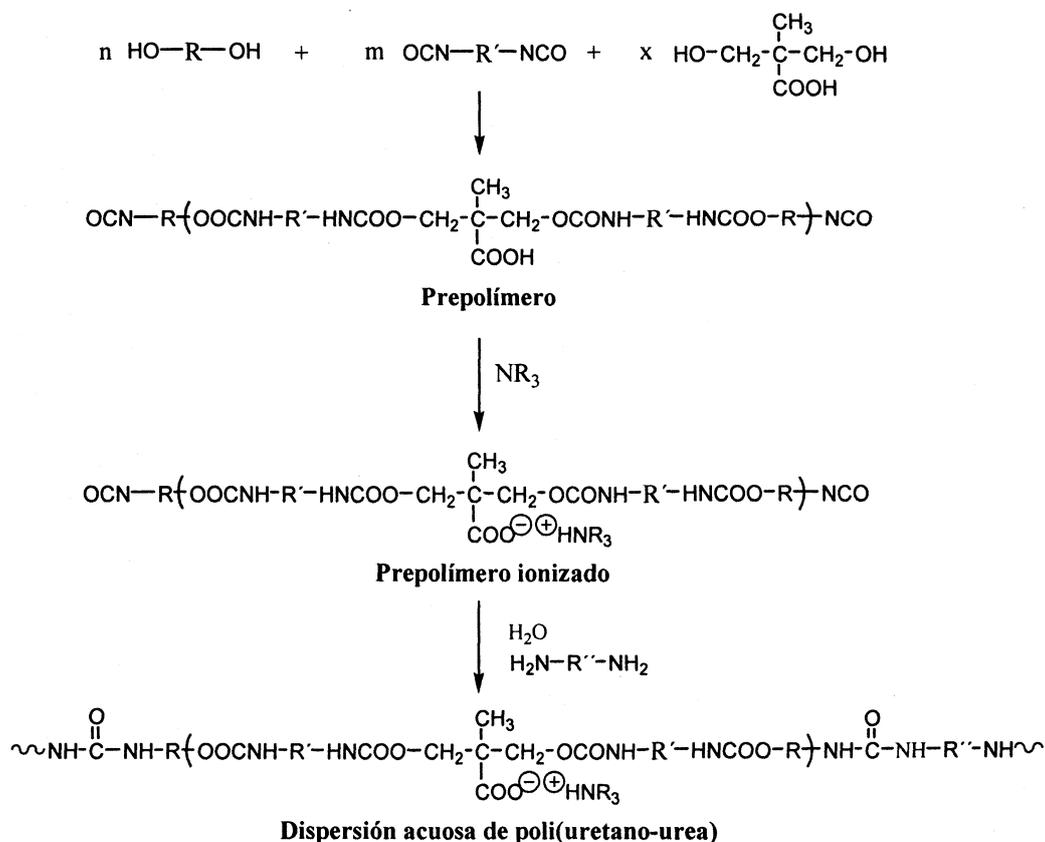
El procedimiento general es similar al de prepolímero en masa. En este proceso, el prepolímero es obtenido en solución en un solvente de bajo punto de ebullición, como acetona, metiletilcetona, dioxano o tetrahidrofurano. La cantidad de solvente normalmente utilizada es de alrededor del 20 % en peso respecto de la masa del prepolímero. Una vez que el prepolímero es dispersado en agua, el solvente volátil es posteriormente eliminado por destilación.

I.2.3.3- Fusión-dispersión-condensación (*Melt-dispersion-condensation process*)

Un prepolímero con grupos isocianatos terminales reacciona con un exceso de amoníaco o urea formando nuevos grupos terminales, urea o de biuret, respectivamente. Las cadenas son dispersadas en agua y reaccionan con formaldehído produciéndose de esta manera una extensión de cadena a través de una reacción de condensación.

I.2.3.4- Cetimina-cetazina (*ketimine-ketazine process*)

Involucra una diamina bloqueada (cetimina) u hidracina bloqueada (cetazina) por reacción con una cetona, que actúa como extensor de cadena latente. Durante la dispersión ocurre la hidrólisis del extensor que reacciona con las partículas dispersas del prepolímero terminado en grupos -NCO.



Esquema I.2.3.1- Representación esquemática de la síntesis de poliuretanos en dispersión acuosa preparados por el método de prepolímero en masa.

I.2.3.5- Síntesis en miniemulsión (*miniemulsion process*)

Las dispersiones de poliuretano pueden obtenerse de manera directa mediante la miniemulsificación de una mezcla de diisocianato y polirol en una solución acuosa de surfactante, seguida por calentamiento. Para poder utilizar esta técnica, la reacción entre el diisocianato y el diol debe ser lo suficientemente lenta como para permitir realizar el paso de miniemulsificación, pero ésta debe ser más rápida que la reacción entre el diisocianato con el agua. Numerosos parámetros pueden disminuir la proporción de la reacción secundaria, entre ellos, el uso de compuestos de organo-estaño. Por este método pueden obtenerse partículas pequeñas con una distribución de tamaño relativamente estrecha [18,19].

I.2.3.6- Métodos de no-isocianato (*Non-isocyanate methods*)

Si bien estos métodos son interesantes, aún no cuentan con aplicaciones prácticas.

Un caso es la producción de poliuretanos mediante polimerización catiónica en un proceso de apertura de anillo de uretanos cíclicos. Este método es aplicable para la preparación de copolímeros multibloque^[20,21].

Existen otro tipo de métodos, los llamados “libre de isocianato” (*isocyanate-free*), para la preparación de poliuretanos lineales, los cuales fueron desarrollados recientemente. Estos están basados en la condensación interfacial de diaminas y biscloroformatos, o en la reacción de derivados de urea con carbonatos. Aún no existe aplicación industrial para estos métodos aunque son importantes debido a que posibilitan sintetizar poliuretanos N-sustituidos^[22].

I.2.4- Monómeros utilizados en la preparación de poliuretanos

Como ya vimos, los poliuretanos pueden ser obtenidos a partir de una gran variedad de dioles y diisocianatos (incluyendo además extensores de cadena y funcionalizadores) que, cuando son combinados adecuadamente, llevan a productos finales con las propiedades deseadas.

Las dispersiones acuosas de poliuretano son en su mayoría obtenidas a partir de dioles de tipo poliésteres o de poliéteres, aunque polímeros hidroxilados como politioéteres, poliaminoésteres, poliacetales, policarbonatos, polisiloxanos, poliolefinas y polibutadieno dihidroxilado también pueden ser utilizados.

Los poliuretanos a base de poliésteres en general presentan mayor resistencia a la abrasión, al calor y a los agentes químicos, aunque son más susceptibles a la degradación microbiológica. Los poliuretanos a base de poliéteres presentan menor costo, mayor flexibilidad a baja temperatura, mayor resiliencia, alta resistencia a la hidrólisis y mayor biocompatibilidad, siendo esta última característica común con los poliuretanos a base de polisiloxanos. Uno de los poliéteres más ampliamente utilizados en la síntesis de poliuretanos acuosos es el poli(propilenglicol), y es del tipo que se seleccionó para la realización de este trabajo.

Existe una amplia gama de diisocianatos para ser utilizados en la síntesis de poliuretanos. De un modo general, estos pueden clasificarse en aromáticos y alifáticos, dependiendo de a que grupo se encuentra unido el grupo isocianato (–NCO).

Dentro de los primeros podemos nombrar al diisocianato de tolueno (TDI) y el diisocianato de difenilmetano (MDI). El TDI existe como los isómeros 2,4- y 2,6- y usualmente se provee comercialmente como una mezcla 80:20 de ambos isómeros. El MDI es normalmente producido como el isómero 4,4'- (aproximadamente el 98%) encontrándose trazas de los isómeros 2,4'- y 2,2' dentro de este producto. La principal desventaja de los poliuretanos derivados de estos compuestos es su pobre resistencia al amarillamiento cuando son expuestos a la radiación UV, causada por la oxidación de los dobles enlaces de los anillos aromáticos. Por este motivo, estos son principalmente utilizados en aplicaciones tales como *primers*, terminaciones de madera, terminaciones de interiores o espumas, donde no existe una prolongada exposición a la radiación UV o donde la estabilidad del color no es esencial.

En la familia de los diisocianatos alifáticos podemos encontrar al diisocianato de hexametileno (HDI), al diisocianato de isoforona (IPDI), al diisocianato de tetrametilenxilileno (TMXDI) y al diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetileno (H12MDI) (Figura I.2.4.1). El HDI es el más barato de los diisocianatos alifáticos pero, debido a su alta presión de vapor, este no es ampliamente utilizado como monómero en la preparación de poliuretanos destinados como recubrimientos. En lugar de HDI se utilizan derivados poliméricos de este compuesto, tales como dímeros (biurets) y trímeros, de los cuales se obtienen poliuretanos usados en recubrimientos de altas prestaciones donde se requiera excelentes resistencia a las condiciones ambientales, resistencia química y propiedades mecánicas.

El IPDI se encuentra normalmente disponible como una mezcla 75:25 de los isómeros cis y trans. Por otra parte, contiene dos grupos -NCO de diferente naturaleza: uno es primario-alifático, mientras que el otro es secundario-cicloalifático. Esto le permite a esos grupos sufrir reacciones selectivas dependiendo esto de las condiciones de reacción y de los catalizadores empleados. El rígido anillo cicloalifático acelera el secado de la superficie en los recubrimientos poliuretánicos. Además de esto, la estructura cicloalifática no es afectada por la radiación UV, por lo cual los productos derivados de este monómero producen recubrimientos que no se amarillean, con excelente durabilidad.

El TMXDI puede ser obtenido en sus isómeros meta y para. Sus grupos isocianato terciarios están estéricamente impedidos, dificultando de esta manera la obtención de biurets y trímeros, además de conferirle baja reactividad. Este monómero es ampliamente utilizado en la preparación de dispersiones de poliuretanos de baja viscosidad. A pesar de la presencia del anillo aromático dentro de su estructura, los poliuretanos basados en este diisocianato presentan propiedades semejantes a los producidos por los demás diisocianatos alifáticos.

El H12MDI es obtenido como una mezcla de tres isómeros de posición: 2,2'- (1-2 %), 2,4'- (6%) y 4,4'- (92%). Existen además tres isómeros conformacionales para el 4,4'-H12MDI: el trans-trans, el cis-cis y el cis-trans; el H12MDI comercial contiene normalmente 30 % de isómero trans-trans, 65 % de isómero cis-trans y 5 % de isómero cis-cis. En el H12MDI, ambos grupos isocianato están directamente ligados a un anillo alifático, lo cual confiere al poliuretano obtenido a partir de este monómero mayor resistencia mecánica. Este compuesto es utilizado en la manufactura de poliuretanos elastoméricos. Recientemente han sido utilizados para generar poliuretanos para aplicaciones biomédicas.

En general, las resinas preparadas a partir de diisocianatos aromáticos presentan un menor costo y mayor estabilidad térmica que aquellas sintetizadas a partir de diisocianatos alifáticos pero, como ya se indicó anteriormente, éstas son menos resistentes a la oxidación debido a la presencia de los anillos aromáticos, llevando así a un amarillamiento de los revestimientos. Por esto, los diisocianatos alifáticos son los preferidos para la producción de poliuretanos elastoméricos transparentes. En particular, dentro de los diisocianatos alifáticos, IPDI y H12MDI son los más adecuados para este fin ya que la transparencia ocurre debido a que los isómeros geométricos presentes en estos compuestos disminuyen la capacidad de formación de puentes hidrógeno en los poliuretanos formados, impidiendo de esta manera un mejor empaquetamiento de las cadenas del polímero llevando de esta manera al aumento de la transparencia, disminución de la rigidez del material y cambio significativo de las propiedades mecánicas. El H12MDI confiere al poliuretano mayor resistencia mecánica que el IPDI debido a la mayor simetría en su estructura (debido a que sus grupos -NCO están directamente ligados a un anillo de seis miembros), lo que da una buena cohesión entre las cadenas del polímero.

Por tal motivo, el diisocianato seleccionado para la realización de la principal parte de esta tesis fue el IPDI. Además, con el objeto de realizar una comparación, también fueron seleccionados el H12MDI y el TMXDI para preparar un poliuretano más rígido y uno menos rígido que los generados a partir de IPDI, respectivamente (Figura I.2.4). De esta manera, se podrán preparar poliuretanos donde los grupos isocianato de las estructuras serán de tipo cicloalifático-cicloalifático (H12MDI), cicloalifático-alifático (IPDI) y alifático-alifático (TMXDI).

Los monómeros comúnmente utilizados para introducir dentro de la cadena grupos funcionales ionizables son el ácido dimetilol propiónico (DMPA) y diaminas conteniendo grupos sulfónicos, los cuales confieren propiedades amónicas a las cadenas poliméricas, y

también N-metildietanolamina, que proporciona a las cadenas poliuretánicas características catiónicas. En esta tesis se seleccionó al DMPA para la síntesis de los poliuretanos.

En el caso de monómeros que introduzcan funcionalidad a la cadena de poliuretano pueden emplearse compuestos hidroxilados a base de acrilatos o metacrilatos, tales como acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) y metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA). El grupo hidroxilo reacciona con un grupo -NCO libre y ocurre por lo tanto la formación de un oligómero uretánico conteniendo dobles enlaces terminales. Estas insaturaciones pueden ser polimerizadas vía radicales libres mediante la adición de un iniciador apropiado. El monómero seleccionado en este caso fue HEMA.

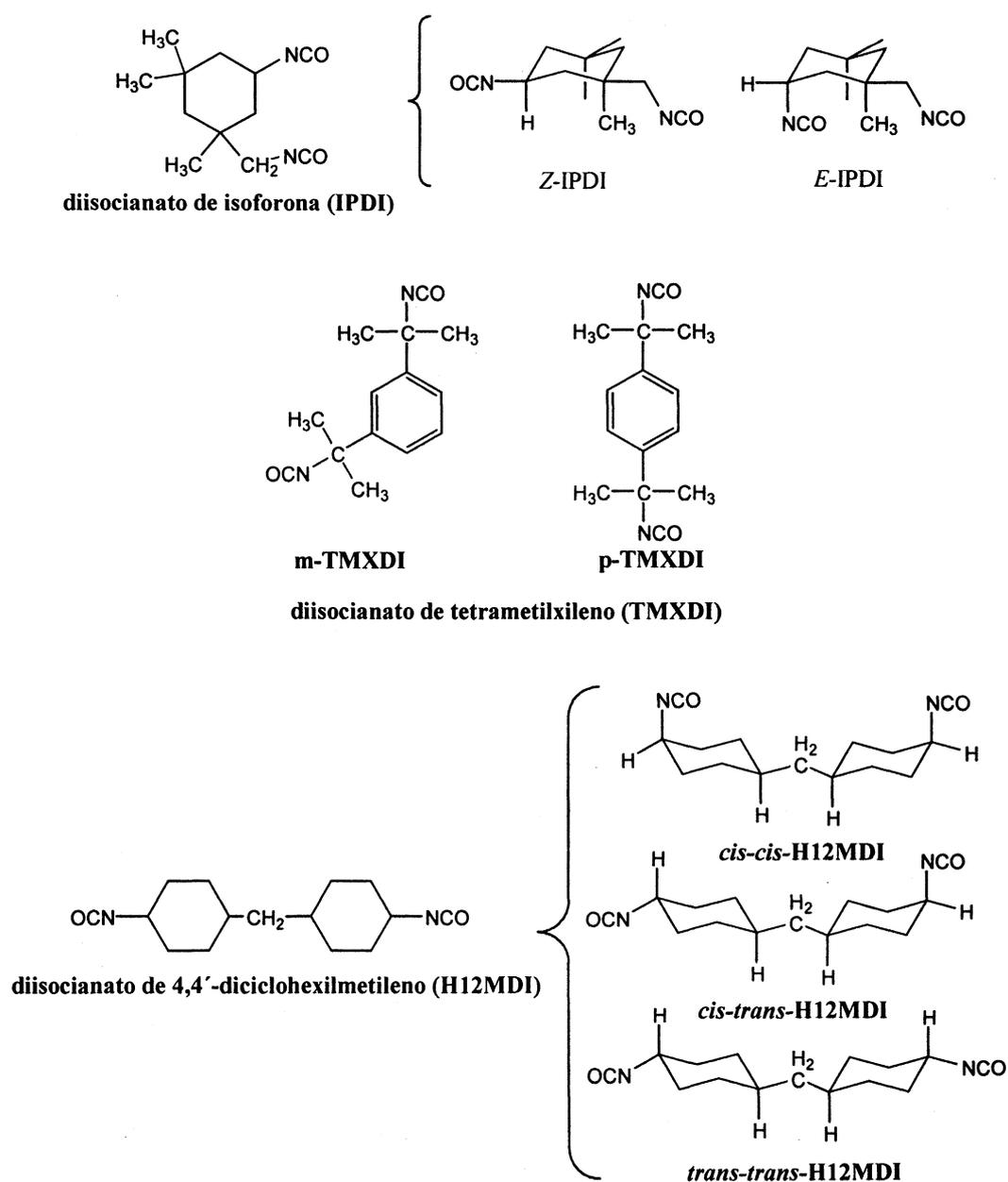


Figura I.2.4- Estructura de los isocianatos utilizados en la síntesis de los poliuretanos.

La reacción de formación del enlace uretano es catalizada por aminas terciarias (aromáticas o alifáticas) y compuestos organometálicos. Dentro de estos, lo mas ampliamente utilizados son trietilamina, 1,4-diazabicyclooctano, octoato de estaño y el dibutildilaurato de estaño. La acción de estos compuestos sobre la reacción de un alcohol con isocianatos alifáticos y aromáticos ha sido ampliamente estudiada. El efecto catalítico depende ampliamente de la estructura del isocianato. Las aminas terciarias o el diazabicyclooctano aceleran la reacción de isocianatos aromáticos pero tienen un efecto limitado sobre isocianatos alifáticos. Por otro lado, los compuestos organometálicos (ácidos de Lewis) tales como derivados de estaño, bismuto o zinc, catalizan eficientemente la reacción de los alcoholes con los isocianatos aromáticos y alifáticos. Hostettler y Co [23] han demostrado que los catalizadores de dialquil estaño son los mejores para la reacción entre alcohol e isocianato. El dibutil dilaurato de estaño es uno de los más ampliamente utilizado en la química de los poliuretanos y fue el catalizador elegido para desarrollar este trabajo.

Los extensores de cadena, de los cuales ya hemos hablado previamente en esta tesis, son compuestos de bajo peso molecular conteniendo grupos funcionales que, mediante la reacción con los grupos isocianatos terminales de las cadenas de prepolímero, aumentan el peso molecular del poliuretano. Los extensores mas adecuados para reaccionar con los grupos -NCO son aquellos que contienen grupos hidroxilos u aminos. El medio de reacción debe ser el adecuado de manera tal que el hidrógeno activo de esos compuestos reaccione mucho más rápido con el -NCO que los H activos del agua. Los extensores hidroxilados pueden ser alifáticos como el etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, y 1,4-butanodiol; cicloalifáticos, como 1,4-ciclohexano-diol o aromáticos como Bisfenol A. En estos casos se formarán enlaces uretanos durante la reacción de extensión. Extensores conteniendo grupos amino reaccionan con los grupos NCO dando lugar a la generación de enlaces urea. Por lo tanto, los polímeros obtenidos a partir de la extensión de cadena con estos compuestos son poli(uretano-urea). Algunos de los extensores pertenecientes a esta familia son hidrazina y una gran variedad de aminas que pueden ser alifáticas como etilendiamina, propilendiamina, butilendiamina, dietilentriamina y triilentetramina; o cicloalifáticas como la ciclohexilendiamina, la isoforona diamina y la piperazina; y aromáticas como fenilendiamina, toluendiamina y tetrametilxilendiamina. En el caso particular de este trabajo se seleccionó la hidrazina como extensor de cadena. La extensión de cadena puede realizarse antes o después de la dispersión. No obstante, la mejor forma de realizar ésta es durante la dispersión ya que, en el caso de realizar éste procedimiento antes de la dispersión, será necesario realizar el mismo en presencia de solvente debido al aumento de viscosidad que experimenta el sistema.

I.3- SISTEMAS POLIURETANO/ACRÍLICO

I.3.1- Acrílicos

I.3.1.1- Química de los acrílicos

Los polímeros vinílicos son producidos por una polimerización por adición de monómeros vinílicos, denominando con este último término a moléculas de tipo $H_2C=CRX$ (donde R puede ser H, CH_3 o un halógeno y X incluye halógeno, arilo, amida, éster, éster sustituidos, nitrilo y grupos carboxilo) que poseen un doble enlace $C=C$ reactivo. Dentro de esta familia son muy importantes una diversidad de monómeros derivados del ácido acrílico y el ácido metacrílico (Figura I.3.1.1). Estos monómeros son llamados comúnmente como “acrilatos” y “metacrilatos” respectivamente, y los polímeros derivados a partir de estas especies son conocidos colectivamente como resinas acrílicas y ocupan un lugar importante en la industria de los recubrimientos.

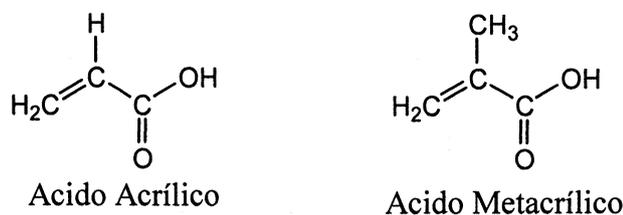


Figura I.3.1.1- Estructura del ácido acrílico y el ácido metacrílico.

Como se dijo anteriormente, mediante una polimerización por adición de monómeros acrílicos puede generarse un polímero. Esta puede ser representada como:



en la cual pueden describirse en forma general tres etapas diferentes en la reacción de adición:

1) Iniciación: ataque de una especie iniciadora (radical libre, catión, anión) sobre el doble enlace $C=C$. Si bien la mayoría de los monómeros acrílicos pueden reaccionar mediante cualquiera de los mecanismos mencionados, algunos monómeros sólo pueden ser polimerizados cuando una técnica de polimerización iónica es utilizada. En la práctica, la ionización iónica es restringida a la producción de los llamados “*high polymers*” empleados para aplicaciones estructurales. Los polímeros sintetizados para aplicaciones en recubrimientos son normalmente preparados exclusivamente utilizando técnicas de iniciación de radicales libres, la cual fue utilizada para realizar este trabajo

2) Propagación: crecimiento de la cadena polimérica por adición sucesiva de unidades monoméricas. Una vez que el monómero radical ha sido formado, la propagación de esta especie procede rápidamente, aumentando el número de unidades monoméricas que se agregan a la cadena de polímero en crecimiento. Luego de cada adición sucesiva, el radical libre es retenido sobre el átomo de carbono vinílico al final de cada cadena. Una reacción puede ser considerada como una reacción de propagación solamente si el peso molecular del radical resultante se incrementa y si el radical resultante permanece disponible para una futura reacción de propagación.

3) Terminación: desactivación de las cadenas poliméricas y finalización del agregado de monómeros. Para terminar el crecimiento de la cadena polimérica, es necesario eliminar los radicales libres de las cadenas poliméricas en crecimiento. Esto puede realizarse de diferentes maneras, pero todas ellas involucran o una reacción de combinación, una reacción de desproporción o una reacción de transferencia. El mecanismo exacto depende de la estructura química del/de los monómeros, la cadena polimérica y la naturaleza de otras especies presentes (solvente, etc.)

Existen diferentes métodos para realizar una polimerización en adición radicalaria. Estos son: polimerización en masa, polimerización en solución, polimerización en suspensión, polimerización en emulsión y polimerización en miniemulsión.

La polimerización en masa involucra el calentamiento de los monómeros con un iniciador. La misma se realiza en recipientes desechables los cuales se encuentran completamente llenos con los reactivos y mantenidos a temperatura constante. Cuando se completa la polimerización, se rompe el container y el producto se muele y disuelve en un solvente o medio para ser utilizado como recubrimiento. Estos polímeros suelen tener una distribución ancha de pesos moleculares. El control de la reacción es mínimo y la reproducibilidad de *batch* a *batch* es baja. Esta técnica es raramente utilizada para producir polímeros destinados a recubrimientos y normalmente se destina para la producción de polímeros utilizados en la industria del packaging y molduras. Dentro de las ventajas de esta técnica se destaca la pureza de los polímeros obtenidos, además de que puede dar como resultado productos de alto peso molecular. Entre sus desventajas pueden enumerarse: altas T de reacción, incremento rápido de la viscosidad del medio de reacción lo cual dificulta la agitación y transferencia de calor, los grados de conversión tienden a ser menores a 100 % por lo cual hay que remover el monómero), y a veces el polímero es insoluble en el monómero por lo que se tiene un sistema de polimerización en masa de dos fases.

En la polimerización en solución, además del monómero y del iniciador, se emplea un solvente (que debe disolver ambos componentes), formando un sistema homogéneo. El solvente ideal debe ser económico, de bajo punto de ebullición y de fácil eliminación luego de obtener el polímero. La polimerización en solución presenta como ventaja que la temperatura es homogénea en todo el volumen de reacción debido a la fácil agitación del sistema, que evita el problema del sobrecalentamiento. El costo del disolvente y los mayores tiempos de reacción son las principales desventajas de esta técnica. Este método se utiliza principalmente cuando se desea aplicar la propia solución polimérica resultante.

Los métodos restantes son técnicas de síntesis que permiten preparar polímeros acrílicos en base acuosa, por lo cual se presentan en la siguiente sección.

I.3.1.2- Síntesis de dispersiones acrílicas en base acuosa.

Las dispersiones acrílicas en base acuosa se han empleado como aglutinantes (vehículo) para recubrimientos desde hace más de 60 años. Entre las numerosas ventajas se incluyen su bajo costo y su excelente tolerancia a aditivos y/o pigmentos. Sin embargo, poseen diversos inconvenientes, tales como la presencia de grandes cantidades de aditivos sensibles al agua (protectores coloidales, emulsificantes, etc.) y la necesidad de usar agentes de coalescencia para preparar películas continuas.

Como vimos anteriormente en el caso de los poliuretanos, una forma de producir una dispersión acuosa de un polímero en agua es mediante una emulsificación post-reacción del mismo, mediante el uso de surfactantes o emulsificantes y grandes fuerzas de cizalla para formar un sistema de partículas del polímero dispersas en el medio acuoso. Si bien es un método sencillo, este tipo de dispersiones es muy diferente de aquellas obtenidas a partir de los procesos de polimerización en emulsión o en miniemulsión, en los cuales el polímero acrílico se obtiene disperso directamente en el medio acuoso.

I.3.1.2.1- Polimerización en suspensión

Esta técnica suele utilizarse en la síntesis de dispersiones para uso en recubrimientos a nivel industrial. La misma consiste en la disolución del iniciador en el monómero y la solución obtenida se dispersa en agua generando de esta manera gotas, las cuales tienen tamaño medio entre 2 a 10 μm . Cuando se utiliza un iniciador térmico y se calienta la dispersión, la polimerización ocurre dando como resultado la formación de “cuentas” o “perlas” de polímero. El agua actúa como intercambiador de calor absorbiendo el calor de

reacción, mientras que la baja viscosidad del medio permite una agitación efectiva. La agitación del sistema es un factor muy importante en esta técnica, pues según la velocidad de agitación empleada, varía el tamaño de las partículas.

I.3.1.2.2- Polimerización en emulsión.

El proceso de polimerización en emulsión consiste en dispersar un monómero insoluble en agua en una fase acuosa mediante la ayuda de surfactantes o emulsificantes, formando de esta manera una emulsión (dispersión coloidal de un líquido en otro). Posteriormente se lleva a cabo una polimerización mediante un procedimiento de radicales libres. El producto resultante es una dispersión relativamente estable de un polímero de alto peso molecular en agua.

Un surfactante es una molécula conteniendo una parte hidrofóbica y una parte hidrofílica. Cuando este tipo de molécula se adiciona al agua, tiende a orientarse de manera tal de no colocar las zonas hidrofóbicas en contacto con el agua, mientras que su parte hidrofílica se hidrata. Cuando se alcanza cierta concentración del surfactante en agua, las moléculas del mismo se reorientan para formar agregados hidratados conocidos como micelas. La concentración a la cual ocurre este fenómeno se conoce como “concentración micelar crítica”.

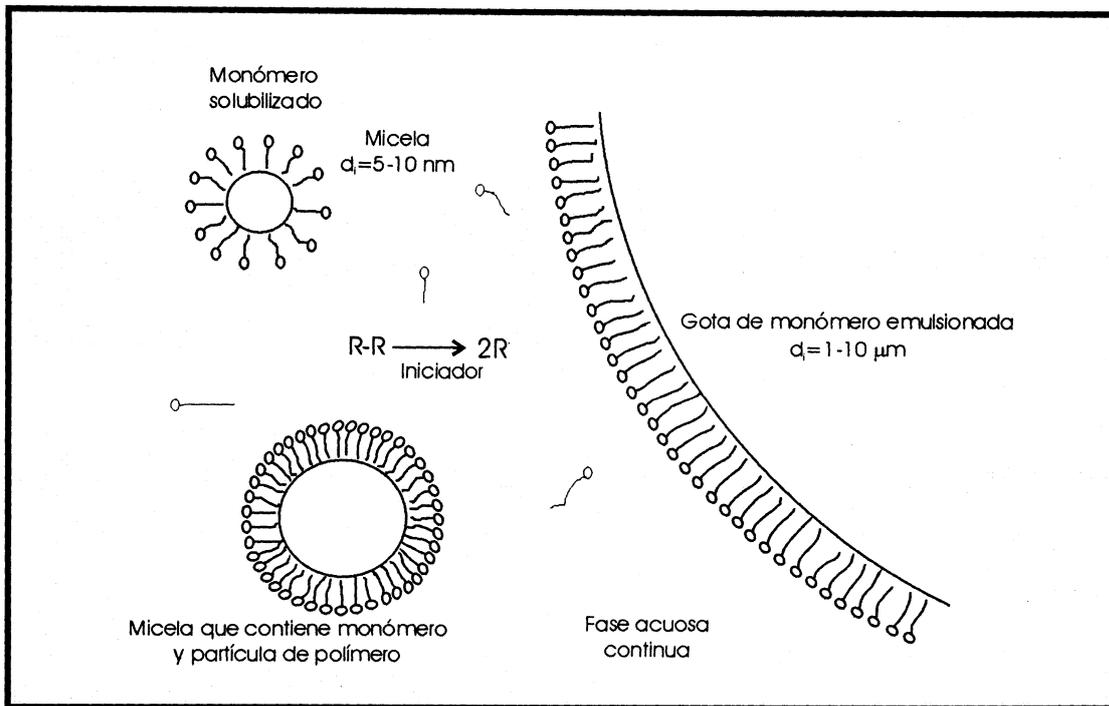
Una micela comprende alrededor de 50 – 100 moléculas del surfactante y tiene un diámetro aproximado de 40 Å. Estas se forman debido a que las moléculas se orientan de manera tal de acomodar las porciones hidrofóbicas tan lejos como sea posible del contacto con el agua y son estabilizadas mediante las cargas eléctricas de la parte polar (hidrofílica) de la molécula.

Cuando a este sistema formado por micelas se le adiciona monómeros insolubles o de baja solubilidad, como diversos monómeros acrílicos, estas moléculas pueden existir en tres formas dentro de la fase acuosa (Esquema I.3.1.2.2):

a) dentro de las micelas: algunas moléculas del monómero pueden estar dentro de las micelas, volviéndose de esta forma “solubles” en agua. Cuando esto ocurre, las micelas pueden llegar a medir hasta 50 – 100 Å.

b) aglomerados emulsificados: estos son parcialmente solubles en agua por adsorción del emulsificante. El tamaño de estos aglomerados depende de la fuerza de corte introducida en el sistema mediante agitación y de la tensión superficial del sistema.

c) moléculas discretas en la fase acuosa: debido a que los monómeros no son totalmente insolubles en agua, algunas moléculas del mismo se encuentra disueltas en la fase acuosa.



Esquema I.3.1.2.2- Representación esquemática de la polimerización en emulsión.

Antes de que ocurra la polimerización, el sistema se encuentra en un equilibrio dinámico entre las diferentes partes del sistema. Cuando se inicia la reacción de polimerización, el iniciador se disocia en radicales libres y estos reaccionan con el monómero disuelto formando la especie que se propaga en el medio acuoso. A medida que el oligómero va creciendo, este se vuelve insoluble en agua por lo cual requiere estabilización. Esto puede ocurrir ya sea por el ingreso de la especie a una partícula de polímero, a una gota de monómero o a una micela. También puede ocurrir por la adsorción del radical a una molécula del surfactante en solución.

El oligómero radical estabilizado continúa creciendo en la medida que las moléculas de monómero difundan del medio acuoso hacia la partícula. En las primeras etapas de su crecimiento, la partícula de polímero requiere de una continua adsorción de moléculas de surfactante para mantener su estabilidad. Durante el período de propagación, el monómero difunde desde las gotas hacia las partículas de polímero, mientras que el surfactante presente en las micelas y gotas de monómero es adsorbido en la interfase polímero-agua. A medida que la reacción ocurre, las gotas y micelas inactivas suplen a las activas con monómero, que

crecen formando partículas precursoras que posteriormente formarán las partículas del polímero.

La polimerización en emulsión tiene una alta velocidad de reacción y conversión, siendo de fácil control de agitación y temperatura. Los polímeros obtenidos con esta técnica se denominan látex y presentan altos pesos moleculares, aunque son de difícil purificación por la cantidad de aditivos adicionados, lo cual además afecta la calidad de las películas obtenidas a partir de estas ya que suelen tener una tendencia a ser sensibles a los electrolitos y al agua. Sin embargo esta técnica tiene gran importancia industrial y es muy empleada en poliadiciones, principalmente cuando se aplica directamente el látex resultante, por lo cual fue la técnica seleccionada para la síntesis de la dispersión acrílica en este trabajo ^[24].

I.3.2- Sistemas poliuretano/acrílico

Los poliuretanos/acrílicos son uno de los materiales poliméricos que más interés han despertado en los últimos años, debido a las excelentes propiedades que desarrollan y al gran número de aplicaciones que presentan. Estos combinan las características de los poliuretanos (adhesión sobre un amplio número de sustratos, resistencia a los solventes, químicos y agua, flexibilidad y dureza, buena resistencia a la abrasión), con las características de los acrílicos (menor costo, buena incorporación de los pigmentos, buena adhesión sobre sustratos plásticos).

Se han realizado distintos estudios con el objetivo de combinar estos materiales. Los primeros intentos fueron la preparación de mezclas físicas de ambas dispersiones ^[25,26]. Sin embargo, la combinación de estos polímeros mediante esta vía no es muy efectiva ya que se observa separación de fases debido a la incompatibilidad existente entre ambos tipos de materiales, por lo cual se recurre a otras estrategias de síntesis las cuales conducen a los sistemas conocidos como híbridos poliuretano/acrílico ^[27,28,29].

En un estudio realizado por Hegedus y Kloiber ^[30], aunque no se presenta detalladamente la estrategia de síntesis empleada (se hace referencia a una serie de patentes), se comparan las propiedades de un conjunto de compuestos llamados híbridos poliuretano/acrílico con sus respectivas mezclas, mostrando el interés de los sistemas híbridos. Por otra parte, Okamoto *et. al.* ^[31] publicaron un artículo sobre mezclas físicas en las cuales se utiliza química cetona-hidrazina con el objeto de incrementar las interacciones entre ambos polímeros, comparando sus propiedades con los sistemas sin entrecruzar. Si bien en ambos estudios se observa que los sistemas llamados “híbridos” exhiben mejores propiedades

respecto de las mezclas físicas, los materiales preparados se asemejan más a redes interpenetradas (IPN's: *inter-penetrating networks*) o a mezclas compatibilizadas, que a verdaderos sistemas híbridos conteniendo enlaces covalentes entre ambos componentes. Un trabajo similar fue publicado por Tennebroek *et al* [32].

En el mismo sentido pueden citarse los trabajos realizados por Kukanja *et. al.* [33], Kim *et. al.* [34] y Šebenik *et. al.* [35], los cuales pueden definirse más adecuadamente como sistemas en los cuales se producen reacciones de “*grafting*”. El grupo esloveno estudió el efecto de la velocidad de alimentación del monómero, concentración del surfactante y concentración del iniciador, sobre la velocidad de polimerización, el tamaño de partículas y la morfología de las mismas durante la polimerización en emulsión de monómeros acrílicos en presencia de una dispersión poliuretánica comercial. Por otra parte, Kim *et. al.* investigaron el efecto de la variación del contenido de segmentos duros del poliuretano sobre las reacciones de injerto o “*grafting*” y su eficiencia en la polimerización de monómeros acrílicos en presencia de la dispersión poliuretánica. En adición, Šebenik *et. al.* estudiaron el efecto del contenido de segmentos duros sobre la velocidad de polimerización y la distribución y tamaño de las partículas. Si bien el principal interés de estos grupos de investigación es el comportamiento cinético de la polimerización en dispersión, sus resultados muestran que la mejora de la compatibilidad entre los componentes acrílico y poliuretánico en el sistema final se traduce en una mejora de las propiedades químicas y mecánicas de los materiales preparados.

Pocos grupos han publicado resultados sobre verdaderos híbridos poliuretano/acrílico, donde se utilizan poliuretanos funcionalizados con dobles enlaces durante los procedimientos de síntesis. Dentro de los más importantes pueden destacarse los trabajos de Hirose *et. al.* [36,37], en los cuales se presenta la preparación de estos sistemas mediante tres vías sintéticas diferentes. Una morfología “*core-shell*” fue obtenida en todos los casos, con una tendencia a tener el componente poliuretánico en la región externa. La caracterización de estos sistemas muestra que la región externa o “*shell*” de los mismos está principalmente orientada hacia las capas superficiales de las películas obtenidas a partir de las dispersiones, además de observar mejoras en las propiedades superficiales como adhesividad y dureza respecto de los sistemas mezcla. Otro trabajo interesante es el realizado por Zhang *et. al.* [38], donde se realiza el estudio del efecto de la variación de la concentración del iniciador, del monómero acrílico y la composición del poliuretano sobre la cinética, tamaño de partículas y grado de entrecruzamiento. Las propiedades mecánicas de las películas obtenidas por casting de las dispersiones resultaron ser dependientes de la composición del poliuretano, con un incremento de la tensión en la ruptura a expensas de una disminución de la elongación en la ruptura. Mas

recientemente los trabajos de Wang *et. al.* investigan la polimerización en dispersión de monómeros acrílicos en presencia de dos tipos de poliuretanos: uno sin funcionalizar y otro funcionalizado con dobles enlaces. Los resultados muestran que los sistemas híbridos obtenidos en presencia de poliuretanos funcionalizados con dobles enlaces son sistemas entrecruzados que presentan un comportamiento elastomérico, con valores de elongación en la ruptura menores que los obtenidos para los sistemas no entrecruzados. En otro trabajo comparan los resultados de los sistemas no entrecruzados del trabajo previo con mezclas físicas de los materiales base, llegando a la conclusión de que los primeros presentan mejor compatibilidad y mejores propiedades mecánicas que las mezclas ^[39].

En general, estos sistemas híbridos pueden desarrollar una morfología compleja (la mayoría de los casos son del tipo “*core-shell*”, aunque también “*core-shell*” invertido o semiesfera, etc.) que afecta las propiedades de las dispersiones y de las películas, además de tener influencia sobre recubrimientos formulados a partir de ellas.

Estas dispersiones son principalmente utilizadas en la formulación de recubrimientos, adhesivos, pinturas y tintas en diferentes áreas industriales como son la textil, cuero, artes gráficas, microelectrónica, automotriz, etc. En general, son empleados sobre superficies de un gran número de materiales: madera, plásticos, metales y papel, entre otros. Debido a su excelente resistencia a la intemperie, son empleados especialmente en aquellas aplicaciones que conllevan su uso al aire libre. Por lo tanto los requerimientos exigidos a estos materiales poliméricos son numerosos, tales como una alta resistencia química (disolventes orgánicos, radiación ultravioleta, oxígeno), buenas propiedades mecánicas (flexibilidad, rigidez, resistencia a la abrasión, al desgarramiento y al impacto), propiedades ópticas adecuadas (brillo y transparencia) y propiedades adhesivas ^[40].

I.3.3- Métodos de preparación de dispersiones de sistemas poliuretano/acrílico

I.3.3.1- Mezclas físicas de dispersiones acuosas de poliuretano y acrílico

El método más sencillo de obtener un sistema poliuretano/acrílico en base acuosa es realizar la mezcla de las dos dispersiones puras: una dispersión acrílica y una dispersión poliuretánica. En general, este tipo de prácticas se utiliza cuando lo que se desea es mejorar el comportamiento del acrílico en cuanto a su flexibilidad, resistencia a la abrasión y propiedades de formación de película.

No obstante, es recomendable corroborar la compatibilidad de ambas dispersiones antes de realizar la mezcla. La incompatibilidad puede ser detectada mediante la observación

de opalescencia y reducción del brillo de las películas obtenidas a partir de las dispersiones mezcla, y también por la sedimentación o incremento de la viscosidad de la dispersión durante su almacenamiento. En algunos casos extremos puede observarse incluso la inmediata coagulación del sistema durante la mezcla [41].

I.3.3.2- Dispersiones acuosas de híbridos poliuretano/acrílico

La síntesis de estos sistemas comprende en general la polimerización radical de monómeros acrílicos en presencia de una dispersión de partículas de poliuretano. El poliuretano utilizado suele ser un poliuretano ionómero funcionalizado con dobles enlaces (el cual fue descrito anteriormente en este trabajo). En general, la síntesis de estos sistemas posee algunas variantes dependiendo de la vía de incorporación de los monómeros acrílicos, donde se destacan las siguientes [Thomas, 42].

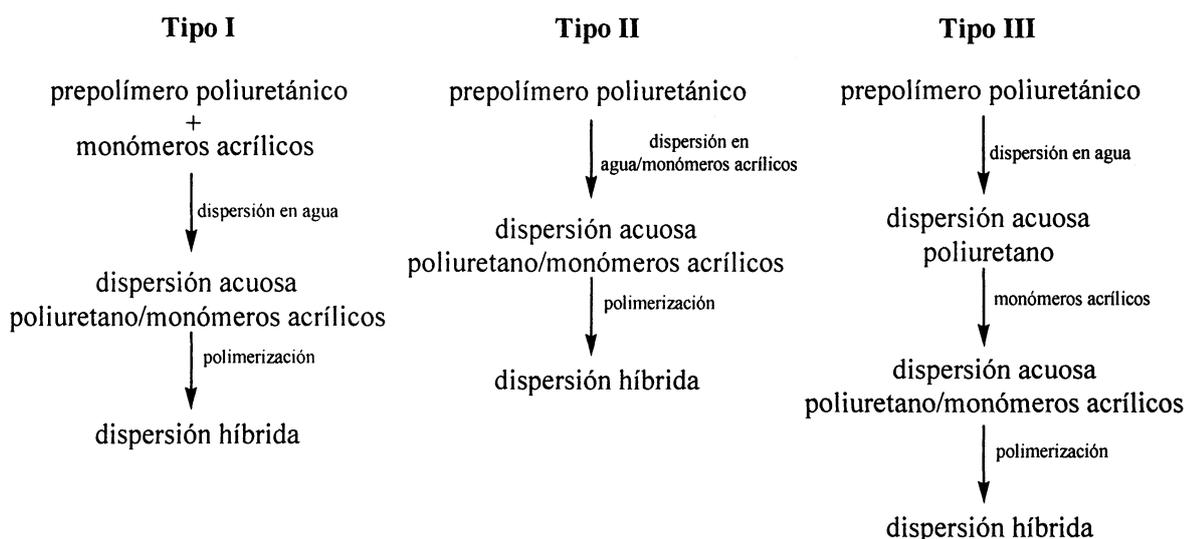
a) Tipo I: sobre el prepolímero ionómero funcionalizado con doble enlace, se adicionan el/los monómero/s acrílico/s y posteriormente se realiza su dispersión en agua conteniendo el extensor de cadena;

b) Tipo II: el prepolímero ionómero funcionalizado con doble enlace se dispersa sobre el agua conteniendo los monómeros acrílicos y el extensor de cadena, y

c) Tipo III: el prepolímero ionómero funcionalizado se dispersa en agua conteniendo el extensor de cadena, y luego de realizada la dispersión se adicionan los monómeros acrílicos.

Posteriormente, en todos los casos, se realiza una reacción de polimerización en dispersión mediante la adición de un iniciador radicalario o mediante una polimerización fotoinducida. En el Esquema I.3.3.2 puede verse un diagrama simplificado de los procesos utilizados para la preparación de sistemas híbridos poliuretano/acrílico.

En el caso de la tercer variante, la incorporación de los monómeros acrílicos se puede efectuar mediante una alimentación continua de los mismos durante la polimerización en dispersión, o realizando un procedimiento en *batch* en el cual se adiciona la totalidad de los monómeros acrílicos antes de proceder a la iniciación de la reacción [Hegedus, 43, Kukanja, 44]. Además presenta la ventaja de que, cuando se desea preparar materiales con distinto contenido de acrílicos, se puede partir del mismo poliuretano base sin necesidad de realizar una síntesis de un prepolímero poliuretánico por cada composición de acrílico. Por tal motivo, en este trabajo se seleccionó como metodología de síntesis para los sistemas híbridos poliuretano/acrílico la variante c) empleando un proceso en *batch*.



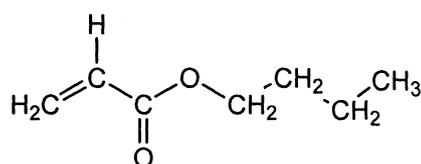
Esquema I.3.3.2- Procesos utilizados para la preparación de sistemas híbridos poliuretano/acrílico.

I.3.4- Monómeros acrílicos utilizados en la preparación de dispersiones acrílicas y dispersiones de híbridos poliuretano/acrílico en base acuosa

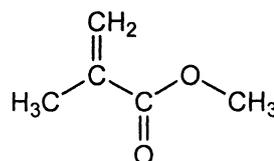
Como se indicó anteriormente, los monómeros de mayor importancia para la producción de dispersiones acrílicas destinadas a la industria de los recubrimientos son aquellos derivados del ácido acrílico y el ácido metacrílico. Dos de los monómeros comúnmente utilizados son el acrilato de *n*-butilo y el metacrilato de metilo. También son importantes los monómeros acrílicos que cuentan con alguna funcionalidad, como por ejemplo el acrilato de 2-hidroxietilo (HEA), el metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) los cuales poseen funcionalidad -OH, o la acrilamida que se utiliza para introducir grupos -NH₂, o el glicidil metacrilato que se utiliza para introducir grupos epóxidos dentro de las resinas acrílicas. De la elección adecuada de los monómeros acrílicos dependerán las propiedades finales del polímero sintetizado (T_g, temperatura de formación de película, funcionalidad, etc.) [Libro AC].

En el caso particular de este trabajo, los monómeros acrílicos seleccionados para la síntesis de la dispersión acrílica fueron el metacrilato de metilo (MMA), el acrilato de *n*-butilo (*n*-BuA) y el ácido metacrílico (MAA) (Figura I.3.4). Los dos primeros fueron elegidos debido a que, mediante la variación de su concentración en el copolímero, se puede ajustar la T_g del sistema resultante debido a que sus homopolímeros poseen valores de T_g bien diferenciados (T_g(poli(metacrilato de metilo))= 378 K, T_g(poli(acrilato de butilo))= 219 K). El ácido metacrílico

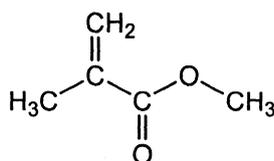
se seleccionó para introducir dentro del polímero la funcionalidad -COOH para aumentar de esta forma la estabilidad de las dispersiones preparadas.



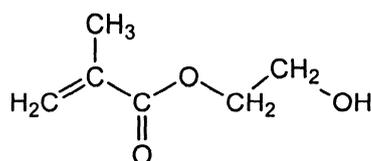
Acrilato de *n*-butilo (*n*-BuA)



Metacrilato de metilo (MMA)



Acido metacrílico (MAA)



Metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA)

Figura I.3.4- Monómeros acrílicos utilizados en la síntesis.

I.4- SISTEMAS NANOSILICE/POLIURETANO

I.4.1- Nanomateriales poliméricos

Frecuentemente se mencionan términos tales como compuestos nanocristalinos, nanomateriales, nanoestructuras, nanocompósitos, nanopartículas y un listado casi infinito de palabras con el prefijo que involucra al nanómetro. Estos términos están englobados en la Nanotecnología, que se define como la investigación y el desarrollo a escala nanométrica, y se la relaciona con la fabricación de dispositivos miniaturizados.

Como materiales nanoestructurados se definen, en cambio, aquéllos cuyas partículas discretas tienen un diámetro por debajo de los 100 nm en el caso que éstas sean esféricas (cuando se refiere a nanotubos o nanohilos la dimensión mayor se considera de hasta 200 nm) ^[45]. Referirse sólo al tamaño para caracterizarlos conduciría a una visión incompleta y parcial de los nanomateriales ya que presentan propiedades inusuales, muy diferentes a las que conocemos en la macroescala.

Los nanomateriales son materiales a nanoescala. Materiales con características estructurales definidas en una dimensión comprendida entre 1 y 100 nanómetros.

Estos pueden ser subdivididos en nanopartículas, nanocapas y nanocompuestos. La definición de materiales nanocompuestos se ha ampliado significativamente para abarcar una extensa variedad de sistemas, hechos a partir de distintos componentes y trabajados a escala nanométrica. El término nanocompuesto es usado para enfatizar la escala nanométrica en el sistema. El tipo general de materiales orgánicos/inorgánicos de nanocompuestos es un área de investigación de rápido crecimiento. Las propiedades de los materiales nanocompuestos dependen no solo de las propiedades de sus componentes individuales sino también de su morfología y de sus características interfaciales.

Los nanomateriales pueden ser clasificados en materiales nanoestructurados y nanofásicos/nanoparticulados. Los primeros se refieren a materiales conformados por granos, aglomerados o fases, con tamaños en el rango del nanómetro, mientras que los últimos se refieren a nanopartículas dispersadas.

La introducción de nanopartículas como aditivos en sistemas poliméricos ha resultado en nanocompuestos poliméricos que exhiben características multifuncionales y altas prestaciones cuando se los compara con materiales poliméricos con cargas o refuerzos tradicionales ^[46].

Un nanocompuesto polimérico consiste en forma general de un material polimérico (termoestable, termoplástico o elastomérico) y de otro material que puede ser también un polímero y que tiene al menos una dimensión en el rango de la nanoescala (nanopartículas, nanofases, nanohilos, etc.). Los nanocompuestos poliméricos presentan en general propiedades mejoradas en diversos aspectos tales como las propiedades mecánicas, la capacidad de barrera a gases, estabilidad térmica, resistencia al fuego, y otras.

Hay varios factores que afectan las propiedades de los nanocompuestos poliméricos:

- a) Método de síntesis, mezclado en solvente, fusión, polimerización in-situ y polimerización en emulsión.
- b) Morfología.
- c) Tipos de nanopartículas y su tratamiento superficial.
- d) Matriz polimérica: cristalinidad, peso molecular, química, y tipo (termoplástico o termorrígido).

En el caso de nanocompuestos, donde la escala de los refuerzos (nanopartículas) es en nanómetros, se presenta una elevada área interfacial por unidad de volumen, y las distancias entre el polímero y el refuerzo son extremadamente cortas ^[47]. Un ovillo polimérico tiene un diámetro de 40 nm y las nanopartículas tienen tamaños del mismo orden de magnitud, por lo que las interacciones entre el polímero y las nanopartículas conducen a materiales

nanocompuestos con propiedades inusuales que los materiales convencionales no poseen. Las características únicas de los materiales nanoestructurados y sus propiedades mejoradas están entonces determinadas por el tamaño, la estructura de la superficie y las interacciones entre partículas [48,49].

I.4.2- Sistemas nanosílice/poliuretano

Como se señaló anteriormente, con el impulso que cobró la nanotecnología en los últimos años la combinación de nanopartículas con una matriz polimérica se ha desarrollado vertiginosamente. La incorporación de sílice a una matriz poliuretánica puede dar lugar a películas con mejores propiedades mecánicas, con un aumento de la resistencia al rayado y al blanqueamiento, y una alta permeabilidad al vapor de agua [50,51,52]. De hecho, existe cada vez más interés en estos materiales debido a que son útiles como recubrimientos retardantes del fuego, además de presentar alta resistencia a la abrasión, aumento del coeficiente de fricción y reducción del efecto de adhesión superficial o “*tacking*”, sin que se produzcan cambios significativos en su brillo y transparencia [53,54].

En diversos trabajos presentes en la literatura, estos nanocompuestos poliméricos se preparan mediante la creación o modificación de la fase inorgánica en presencia de cadenas pre-formadas de polímero [55,56]. El método de preparación comúnmente empleado en estos casos es la técnica sol-gel [57]. Existen muchos estudios sobre nanocompuestos preparados por esta ruta con especial atención en la influencia de las nanopartículas sobre las propiedades mecánicas, térmicas y ópticas de los materiales obtenidos [58]. Mark presentó un artículo de revisión sobre la preparación y propiedades de compuestos orgánico-inorgánicos obtenidos por sol-gel [59].

Sin embargo, la polimerización in-situ en presencia de materiales inorgánicos porosos o coloidales es una práctica cada vez más común [60,61,62].

Las partículas de sílice pueden obtenerse a partir de sílice precipitada, sílice “*fumed*” y sílice coloidal, sin embargo cada vez investigaciones han enfocado su trabajo empleando sílice coloidal debido a la facilidad de obtener una dispersión homogénea y de funcionalización de las propiedades superficiales. Las partículas de sílice coloidales se presentan generalmente en forma de soles y con agua o alcohol como medios de dispersión. Esos soles de sílice pueden ser usados directamente solamente en látex o sistemas base acuosa [Guodong CHEN].

Existen numerosos métodos para unir las cadenas poliméricas a la superficies de las nanopartículas, entre los que se destacan la quimisorción ^[63], la unión covalente de polímeros funcionalizados a una superficie reactiva (*grafting*) ^[64] y la polimerización *in situ* de los monómeros empleando iniciadores inmovilizados en la superficie ^[65].

Una de las combinaciones principalmente desarrolladas fueron las de nanosílice/poliuretano. En este trabajo fue seleccionada una dispersión acuosa coloidal de nanosílice de tamaño promedio de partículas de 12 nm. La misma es una sílice organomodificada para conferirle características superficiales hidrofóbicas. Dentro de las características principales de esta dispersión podemos mencionar: contenido de SiO₂: 40% p/p; pH 8; densidad: 1,3 g/cm³ a 20 °C; viscosidad 8 cP a 20 °C; apariencia: líquido transparente, sin olor.

I.5- OBJETIVOS

En base a la información descrita anteriormente, los objetivos generales de este trabajo de tesis son:

- preparar dispersiones acuosas de híbridos poliuretano/acrílico en un amplio rango de concentraciones de acrílico (10, 30, 50, 70, 90 % p/p) mediante la polimerización de una mezcla preformada de monómeros acrílicos (metacrilato de metilo, acrilato de *n*-butilo y ácido acrílico) en presencia de tres tipos de poliuretanos conteniendo grupos vinílicos terminales, a base de poli(propilenglicol) de Mw=1000, ácido dimetilol propiónico, metacrilato de 2-hidroxi-etilo y tres diisocianatos alifáticos diferentes (diisocianato de isoforona, diisocianato de meta tetrametilxilileno y diisocianato de 4,4'-diclohexil metileno),

- preparar dispersiones acuosas de nanocompuestos de nanosílice/poliuretano con diferente contenido de sílice (5, 10, y 15 %p/p) a base de nanosílice organomodificada con tamaño de partículas de 12 nm y un poliuretano a base de poli(propilenglicol) de Mw=1000, ácido dimetilol propiónico, metacrilato de 2-hidroxi-etilo y diisocianato de isoforona,

- caracterizar los prepolímeros poliuretánicos, las dispersiones acuosas obtenidas a partir de estos y las películas obtenidas a partir de las dispersiones.

Los objetivos específicos de este trabajo son:

- Comparar el efecto del contenido de acrílico sobre las propiedades de los sistemas híbridos poliuretano/acrílico y las propiedades de las mezclas físicas en cuanto a:

morfología, distribución de las fases, propiedades mecánicas y propiedades de superficie tales como topografía, dureza y rugosidad.

- Estudiar el efecto del tratamiento térmico (“curado”) sobre las propiedades de estos materiales, en particular sobre la segregación de fases de estos sistemas.

- Estudiar el efecto del contenido y de la vía de incorporación de las nanopartículas de sílice sobre las propiedades de los compuestos obtenidos.

- Evaluar en base a las propiedades de los sistemas nanosílice/poliuretano si los materiales sintetizados son efectivamente nanocompuestos poliméricos verdaderos.

II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1- MATERIALES

II.1.1- Lista de reactivos

Los principales reactivos utilizados en el desarrollo de esta tesis fueron los siguientes:

Acetona (Cicarelli, p.a.);

Acido clorhídrico (HCl, Anedra, p.a.).

Acido dimetilolpropiónico (DMPA, Aldrich, p.a.);

Acido metacrílico (MAA, Fluka, p.a.);

Acrilato de *n*-butilo (*n*-BuA): se trató con solución de NaOH 10 %p/p (tres veces) para eliminar el inhibidor (hidroquinona, 100 ppm) y posteriormente con agua destilada hasta neutralidad del agua de lavado (tira reactiva de pH). El monómero extraído se secó con Na₂SO₄ (anh) y posteriormente se realizó una destilación fraccionada a presión reducida bajo atmósfera de N₂.

Anhídrido acético (Merck, p.a.);

Dibutilamina (DBA, Anedra, p.a.);

Dilaurato de dibutil estaño (DBTDL, Aldrich, p.a.);

Diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetileno (H12MDI-DESMODUR W, BAYER);

Diisocianato de isoforona (IPDI, BAYER donado por ADELFA S.A.);

Diisocianato de tetrametilenxilileno (TMXDI, CYTEC);

Dodecil sulfato de Sodio (SDS, Anedra, p.a.);

Hidrazina (HZN, Aldrich, p.a.);

Hidróxido de sodio (NaOH, Cicarelli, p.a.);

Metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA, Aldrich);

Metacrilato de metilo (MMA): se trató con solución de NaOH 10 %p/p (tres veces) para eliminar el inhibidor (hidroquinona, 100 ppm) y posteriormente con agua destilada hasta neutralidad del agua de lavado (tira reactiva de pH). El monómero extraído se secó con Na₂SO₄ (anh) y posteriormente se realizó una destilación fraccionada a presión reducida bajo atmósfera de N₂.

Metanol (MeOH, Cicarelli, p.a.);

Nanosílice (Bindzil® CC40, Akzo Nobel): dispersión acuosa coloidal de tamaño promedio de partícula de 12 nm (hidrofóbica).

Nitrógeno (AGA): se secó por pasaje a través de un tren de secado conteniendo H₂SO₄(conc), cloruro de calcio y silicagel durante su empleo;

Persulfato de potasio (KPS, Anedra, p.a.);

Piridina (Anedra, p.a.);

Poli(propilenglicol) Mw=1000 (PPG1000, Voranol 2110, Dow Chemical S.A.): fue secado a 80 °C y 1-2 mm de Hg antes de ser empleado;

Tetrahidrofurano (THF, Cicarelli, p.a.);

Triclorobenceno (Fluka, p.a.);

Trietilamina (TEA, Anedra).

II.1.2- Determinaciones analíticas sobre los reactivos empleados en este trabajo

II.1.2.1- Determinación del número de hidroxilo del poliol (N° OH)

Los polioles son identificados por su número de hidroxilos (N° OH), el cual indica la cantidad de grupos hidroxilo reactivos disponibles por molécula de poliol y se expresa como los miligramos de hidróxido de potasio equivalente al contenido de hidroxilos en un gramo de muestra. El número de hidroxilos se calcula de acuerdo a la ecuación:

$$N^{\circ} OH = \frac{56,1 \times 1000}{e.g. poliol} \quad (1)$$

donde:

N° OH = número de hidroxilos del poliol

56,1= equivalente gramo del KOH

1000= factor de conversión de miligramos a gramos de KOH

e.g. poliol= equivalente gramo del poliol (peso molecular / funcionalidad)

Para su determinación, en una botella de presión de 250 ml, se colocó una masa conocida de poliol (aproximadamente 3,5 g) y se adicionaron 15,00 ml de reactivo de acetilación (6,35 ml de anhídrido acético en 50,00 ml de piridina) y se agitó hasta observar la disolución total del mismo. Posteriormente se colocó el sistema en un baño de agua a 95 °C durante 2 horas. Concluido ese tiempo, se dejó al sistema alcanzar la temperatura ambiente. Luego se destapó el frasco, se lavaron las paredes del mismo con agua destilada y se agregó hielo molido hasta completar la mitad de volumen del recipiente. Una vez disuelto el hielo, se adicionaron 0,7 ml de reactivo indicador (fenolftaleina) y se tituló con solución de NaOH 0,5 M. Se realizó un blanco de reacción. El número de OH del poliol se calculó según la siguiente expresión:

$$N^{\circ} OH_{exp} = \frac{(V_b - V_a) \times N_{NaOH} \times 56,1}{m_{poliol}} \quad (2)$$

$N^{\circ} OH_{exp}$ = número de hidroxilos calculado experimentalmente

V_b = volumen de NaOH consumido en la titulación del blanco

V_a = volumen de NaOH consumido en la titulación de la muestra

N_{NaOH} = normalidad de la solución de NaOH

56,1 = equivalente-gramo del hidróxido de potasio

m_{poliol} = masa en gramos del poliol

II.1.2.2- Determinación del peso molecular del poliol mediante cromatografía de permeación en geles (GPC)

El peso molecular en número (M_n), el peso molecular en masa (M_w) y el índice de polidispersidad ($r=M_w/M_n$) del poliol fueron determinados mediante cromatografía de permeación en geles (GPC), empleando un cromatógrafo Waters equipado con detector de índice de refracción. Para el análisis fueron utilizadas tres columnas μ -Styragel con porosidades 10^4 , 500 y 100 Å. Se utilizó THF como solvente (concentración de la muestra: 5 mg/ml, flujo: 0,5 ml/min). La curva de calibración se realizó con patrones de poliestireno.

II.1.2.3- Determinación del contenido de grupos isocianato (%NCO)

La determinación del contenido de grupos isocianato (NCO) de los monómeros IPDI, TMXDI y H12MDI fue necesaria para la verificación de posible di- o tri-merización u hidrólisis de los mismos, con la consecuente pérdida de grupos reactivos. El método analítico se basa en la reacción entre los grupos NCO con DBA para formar grupos urea. El exceso de DBA es titulado con HCl empleando azul de bromofenol como indicador del punto final.

Para esto, en un erlenmeyer de 250 ml se colocó una masa de diisocianato de manera tal de contener en el recipiente aproximadamente 0,5 g de grupos -NCO en la muestra (por ej., para IPDI que posee un contenido de 37,78 % de NCO cuando está puro, se deben pesar alrededor de 1,3 g). Sobre ésta se adicionaron 5 ml de triclorobenceno. Una vez disuelta la muestra se agregaron 20,00 ml de solución de DBA 1 N en triclorobenceno. La mezcla se dejó reaccionar durante unos minutos. Posteriormente se adicionaron 20 ml de MeOH y 5

gotas de solución indicadora de azul de bromofenol, y se tituló con solución de HCl 1 N. Se realizó blanco de titulación. El %NCO se determinó mediante la ecuación:

$$NCO, \% = \frac{[(B - V) \times N \times 0,0420]}{W} \times 100 \quad (3)$$

donde:

B: volumen de HCl empleado en la titulación del blanco, ml;

V: volumen de HCl empleado en la titulación de la muestra, ml;

N: normalidad de la solución de HCl;

0.0420: peso miliequivalente del grupo NCO; y

W: masa de muestra en gramos

II.2- SÍNTESIS DE LOS SISTEMAS POLIMÉRICOS, PURIFICACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS

II.2.1- Dispersiones poliuretánicas

II.2.1.1- Seguimiento de la síntesis de los prepolímeros poliuretánicos mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) empleando la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR)

La reflectancia total atenuada (ATR) es una técnica de análisis de amplia utilidad para una gran variedad de muestras y de fácil empleo debido a que muy poca o ninguna preparación de la muestra es requerida para su realización. Como su nombre lo indica, el principio de esta medida se basa en el fenómeno de la reflexión total interna y la transmisión de luz a través de un cristal con un elevado índice de refracción. Cuando el haz IR de un espectrofotómetro es dirigido hacia un cristal ópticamente denso (de alto índice de refracción) con un cierto ángulo de incidencia (el cual debe ser mayor que el ángulo crítico), éste es reflejado a través del mismo. Si una muestra es colocada en contacto con el cristal, la radiación infrarroja interactuará con la muestra produciendo de esta manera un espectro. Esta interacción se produce a través de una serie de ondas, llamadas ondas evanescentes, las cuales se generan cada vez que el haz es reflejado por la superficie interna del cristal. La onda evanescente penetra una corta distancia en la muestra (1 a 4 μm) en cada punto de reflexión, interactuando con ésta. De esta manera, la luz que viaja a través del cristal se verá atenuada por la absorción de la muestra (de ahí el nombre de la técnica) obteniendo así información

espectral de la misma. La radiación (atenuada) deja el cristal en el lado opuesto y es dirigida hacia el detector, que registra la radiación infrarroja como un interferograma el cual es utilizado para generar el espectro infrarrojo de la muestra (Figura II.2.1.1).

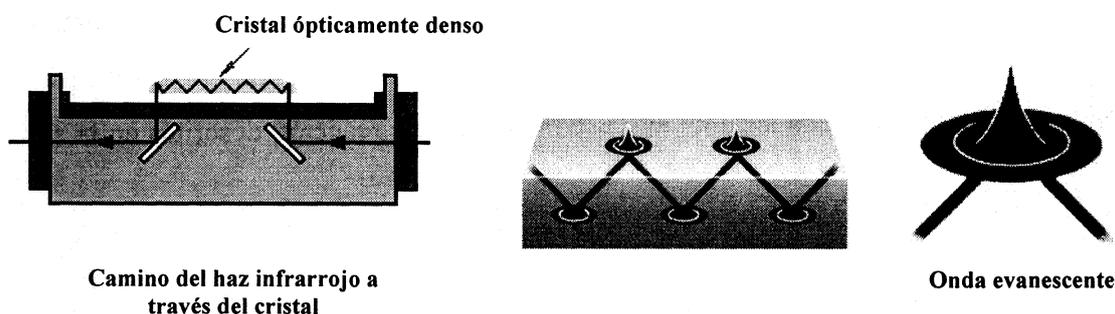


Figura II.2.1.1- Esquema del fundamento de la técnica ATR-FTIR.

Para la determinación de los tiempos de reacción, se extrajeron muestras de los prepolímeros poliuretánicos en forma periódica durante la síntesis de los mismos. Las mismas fueron analizadas mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier empleando la técnica de Reflectancia Total Atenuada (ATR-FTIR). Los espectros fueron colectados con un espectrofotómetro Perkin Elmer Spectrum One, entre 4000 y 650 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y 8 barridos por espectro. Para la realización de los mismos, una gota de la muestra se colocó sobre el cristal del accesorio ATR universal (cristal: diamante; $n(1000\text{ cm}^{-1}) = 2,4$; ángulo de incidencia = 45° ; número de reflexiones = 1; profundidad penetración = $1,5\text{ }\mu\text{m}$). En cada espectro se determinó el cociente $R = B/A$, siendo A el área bajo la señal comprendida entre 3080 y 2522 cm^{-1} correspondiente a las contribuciones de los estiramientos de los grupos CH y representativa de toda la muestra; y B el área de la señal comprendida entre 2477 y 2126 cm^{-1} perteneciente al estiramiento del grupo NCO y representativa del contenido libre de este grupo funcional. Para la realización de la curva de calibración se prepararon mezclas de diisocianato (IPDI, TMXDI y H12MDI según el sistema a estudiar) y PPG1000 con distintos contenidos de %NCO, las cuales fueron analizadas mediante la técnica descrita en la sección II.1.2.3 y mediante ATR-FTIR. Los valores de R obtenido por integración de los espectros de absorbancia se correlacionaron con el %NCO determinado por titulación de las mezclas preparadas. En base a las curvas de calibración se determinaron los %NCO de las muestras extraídas a diferentes tiempos de reacción y se graficó la variación del contenido %NCO en función del tiempo. A partir de los gráficos, se determinaron para cada sistema los tiempos de reacción de las etapas principales de reacción: a) la reacción entre los

grupos NCO del correspondiente diisocianato con los grupos OH del PPG1000 y del DMPA, y b) reacción entre los grupos “NCO libres” de la reacción anterior con los grupos OH del HEMA. En cada caso se tomó como tiempo final de cada etapa al tiempo al cual se alcanzó el valor teórico de %NCO en base a las formulaciones empleadas en este trabajo. Los datos pertenecientes a la primera etapa de la reacción se trataron según el comportamiento de una ley de velocidad de segundo orden, a partir de las cuales se determinaron las constantes de velocidad aparente para cada sistema en las condiciones de reacción descritas en la siguiente sección.

II.2.1.2- Síntesis de las dispersiones acuosas de poliuretano

II.2.1.2.1- Síntesis del prepolímero

En un reactor de seis bocas de 1000 ml de capacidad provisto de agitador mecánico, termocupla, condensador, tubo de muestreo, burbujeo de gases y ampolla de compensación para el agregado de reactivos, se colocaron el PPG1000 y el DMPA. La mezcla se calentó a 98 °C manteniendo agitación continua y burbujeo de aire seco durante media hora. Transcurrido ese tiempo, se ajustó la temperatura a 90 °C y se adicionó el diisocianato (IPDI, TMXDI o H12MDI según corresponda) con el DBTDL. La mezcla de reacción se mantuvo en esas condiciones durante 140 minutos. Los prepolímeros obtenidos se denominaron como PP_I, PP_T y PP_H según el diisocianato empleado en su síntesis (IPDI, TMXDI y H12MDI, respectivamente).

II.2.1.2.2- Síntesis del prepolímero con grupos vinílicos terminales

La temperatura del reactor conteniendo el prepolímero poliuretánico obtenido se llevó a 45 °C y posteriormente se adicionó gota a gota HEMA (disuelto en acetona). El sistema se dejó reaccionar durante 90 minutos y posteriormente se llevó la temperatura a 60 °C manteniendo las condiciones hasta obtener el valor esperado de grupos isocianato (50 minutos). Los prepolímeros obtenidos luego del agregado de HEMA se denominaron como PP-H_I, PP-H_T y PP-H_H según el diisocianato empleado en su síntesis (IPDI, TMXDI y H12MDI, respectivamente).

II.2.1.2.3- Neutralización

La temperatura de la mezcla de reacción se ajustó a 55 °C, se adicionó lentamente TEA (en acetona) y se dejó reaccionar durante 50 minutos con el objeto de neutralizar los

grupos carboxílicos. Finalizada la reacción de neutralización se permitió al sistema alcanzar la temperatura ambiente.

II.2.1.2.4- Dispersión y extensión de cadena

El prepolímero neutralizado se dispersó sobre agua conteniendo la cantidad adecuada de HZN para realizar la reacción de extensión de cadena, obteniéndose así una dispersión acuosa de poliuretano con dobles enlaces terminales (PU). La dispersión se realizó a 300 rpm y 30 °C durante 45 min [66].

En la Tabla II.2.1.2.1 se presentan las relaciones entre reactivos utilizada para la formulación de los poliuretanos. En la Tabla II.2.1.2.2 pueden observarse las formulaciones empleadas para preparar 1000 g de una dispersión en la síntesis de los poliuretanos utilizados en el presente trabajo. El Esquema II.2.1.2 muestra la síntesis detallada de estos sistemas. La notación empleada para describir los poliuretanos preparados es la siguiente: PU_I, PU_T y PU_H denominan a los poliuretanos preparados utilizando IPDI, TMXDI y H12MDI como diisocianato, respectivamente.

Tabla II.2.1.2.1- Relaciones entre reactivos utilizada para la formulación de los poliuretanos sintetizados en este trabajo.

Relación (eq/eq)	Razón
NCO / OH	1,58
NCO / OH _{POLIOIOL}	3,29
NCO / OH _{DMPA}	4,39
NCO / OH _{HEMA}	9,95
NCO _{libre} / NH ₂	1
OH _{POLIOIOL} / OH _{DMPA}	1,33

Tabla II.2.1.2.2- Formulación de las dispersiones acuosas poliuretánicas con grupos vinílicos terminales.

Reactivo	PU _I		PU _T		PU _H	
	Masa (g)	Moles	Masa (g)	Moles	Masa (g)	Moles
Reacción de Prepolímero						
Diisocianato	108	0,49	115	0,47	120	0,46
PPG1000	147,23	0,15	142,65	0,14	138,61	0,14
DMPA	14,81	0,11	14,35	0,11	13,94	0,10
HEMA	12,65	0,10	12,25	0,09	11,91	0,09
DBTDL	0,42		0,43		0,43	
Reacción de neutralización						
TEA	11,17	0,11	10,83	0,11	10,52	0,10
Reacción de dispersión y extensión de cadena						
HZN	5,75	0,18	5,57	0,17	5,41	0,17
Agua	700		700		700	

En base a las formulaciones empleadas, pueden calcularse distintos parámetros tales como el contenido de segmentos blandos y duros o el contenido de grupos carboxilos, los cuales definen muchas de las propiedades de estos sistemas. Estos parámetros se presentan en la Tabla II.2.1.2.3 para los poliuretanos PU_I, PU_T y PU_H.



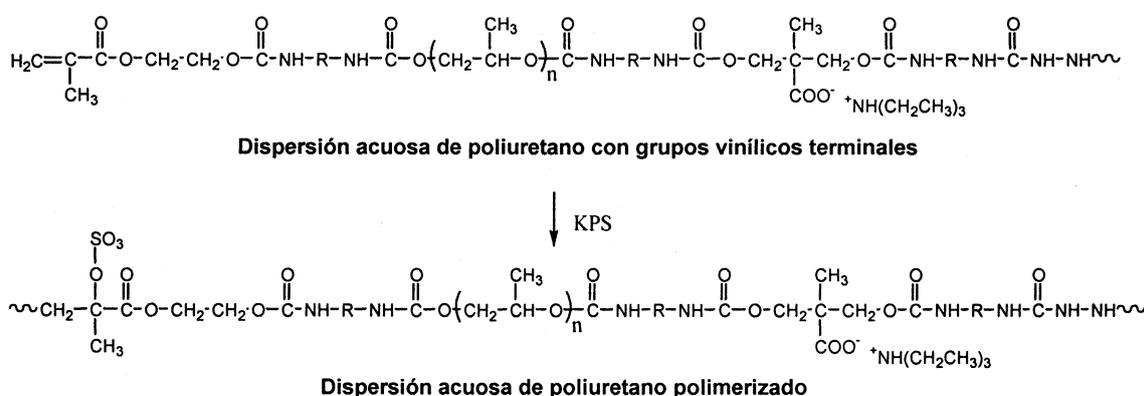
Esquema II.2.1.2.1- Síntesis esquemática de la dispersión acuosa de poliuretano.

Tabla II.2.1.2.3- Porcentajes de importancia para los poliuretanos PU_I, PU_T y PU_H.

Parámetro	PU _I	PU _T	PU _H
%p/p grupos COOH	1,66	1,60	1,56
%p/p enlace uretano	12,11	11,72	11,41
%p/p enlace urea	6,96	6,65	6,49
%p/p segmentos duros	20,50	19,75	19,24
%p/p segmentos blandos	47,50	45,85	44,54
%p/p cadenas cortas	26,77	29,30	31,24

II.2.1.3- Síntesis de la dispersión poliuretánica polimerizada

La dispersión poliuretánica conteniendo grupos vinílicos terminales se sometió posteriormente a una polimerización en dispersión mediante el agregado de KPS para obtener una dispersión de poliuretano polimerizada (PU_{pol}). Para ello, se colocó la dispersión de poliuretano en un reactor provisto de agitador mecánico, refrigerante con trampa para gases y sistema para burbujeo de N₂. El sistema se desgasó durante 40 minutos mientras se llevó la temperatura de la mezcla hasta 80 °C. Posteriormente se adicionó una solución de KPS en agua (0,015 % p/p de iniciador respecto del contenido de HEMA), previamente desgasada. El sistema se dejó reaccionar durante dos horas. Concluido el tiempo de reacción la mezcla se llevó a temperatura ambiente, se filtró y se reservó en frasco de vidrio color caramelo. La notación empleada para describir los poliuretanos polimerizados preparados es la siguiente: PU_{I-pol}, PU_{T-pol} y PU_{H-pol} denominan a los poliuretanos polimerizados preparados a partir de dispersiones de poliuretano PU_I, PU_T y PU_H, respectivamente (Esquema II.2.1.3)



Esquema II.2.1.3- Síntesis esquemática de una dispersión acuosa de poliuretano polimerizado.

II.2.2- Sistemas poliuretano/acrílico

II.2.2.1- Síntesis de la dispersión acrílica

En un reactor equipado con agitador mecánico, termocupla, condensador con trampa de gases, sistema para burbujeo de gases (N₂) y ampolla de compensación para el agregado de reactivos, se colocó el agua y SDS. La mezcla se agitó hasta obtener una solución homogénea (formación de las micelas). Posteriormente se adicionó lentamente y con agitación continua una mezcla de monómeros acrílicos previamente preparada (MMA:*n*-BuA:MAA). Una vez obtenida la mezcla de reacción se comenzó el burbujeo de N₂ y se llevó la temperatura del

sistema a 80 °C (40 min). Posteriormente se inyectó una solución del iniciador KPS en agua (0,015 % de iniciador respecto de la masa de monómeros acrílicos). El sistema se dejó reaccionar durante 3 hs, al cabo de las cuales se llevó a temperatura ambiente. La dispersión obtenida se filtró por membrana de 63 mesh y se preservó en frasco de vidrio color caramelo.

La selección de la composición del copolímero acrílico, se realizó con la ayuda de la ecuación de Fox ^[libro AC]:

$$\frac{1}{Tg} = \frac{w_{MMA}}{Tg_{MMA}} + \frac{w_{n-BuA}}{Tg_{n-BuA}} + \frac{w_{MAA}}{Tg_{MAA}} \quad (4)$$

donde Tg es la temperatura de transición vítrea del copolímero en K, w_{MMA} , w_{n-BuA} y w_{MAA} son las fracciones en peso de los monómeros MMA, n -BuA y MAA en el copolímero, respectivamente, y Tg_{MMA} , Tg_{n-BuA} y Tg_{MAA} corresponden a las temperaturas de transición vítrea en K de los homopolímeros obtenidos a partir de los monómeros MMA, n -BuA y MAA, respectivamente. Para el cálculo de la composición aproximada, se tuvo en cuenta que se deseaba obtener un sistema formador de película a temperatura ambiente, por lo que se fijó la $Tg = 25$ °C. Se realizaron diferentes síntesis siguiendo la técnica descrita anteriormente, variando la relación entre los monómeros MMA: n -BuA alrededor de la composición calculada mediante la ecuación de Fox (MMA: n -BuA= 56:42), y fijando el porcentaje de MAA en 2 % p/p para suministrar grupos -COOH estabilizadores de las dispersiones obtenidas y la concentración de SDS en 2 % p/p respecto del contenido de acrílico. Con las dispersiones preparadas se realizaron extendidos sobre superficies de vidrio y teflón de manera tal de observar las películas obtenidas por *casting* de las dispersiones. A partir de los extendidos, se observó que luego de la evaporación del solvente, el sistema “más duro” (es decir, con mayor contenido de MMA) que formaba una película continua a temperatura ambiente era el que correspondía a la relación entre monómeros acrílicos MMA: n -BuA:MAA = 45:53:2 (Figura II.2.2.1.1). Por tal motivo, dicha composición fue seleccionada para la preparación de la dispersión acrílica. En la tabla II.2.2.1.1 se muestra la formulación utilizada en la preparación de este sistema. La notación utilizada para referirse al mismo es AC.

Tabla II.2.2.1- Formulación empleada para la síntesis de dispersión acrílica (reactivos para preparar 1000 g de dispersión con un contenido de sólidos del 30 %p/p)

Reactivo	Masa (g)	Moles
Agua	700	
SDS	6	
MMA	135	1,568
<i>n</i> -BuA	159	1,241
MAA	6	0,07
KPS	0,45	

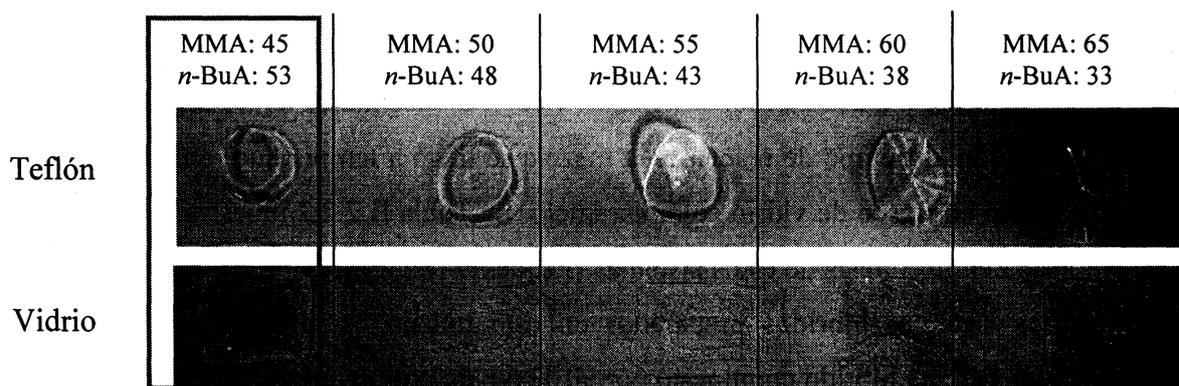
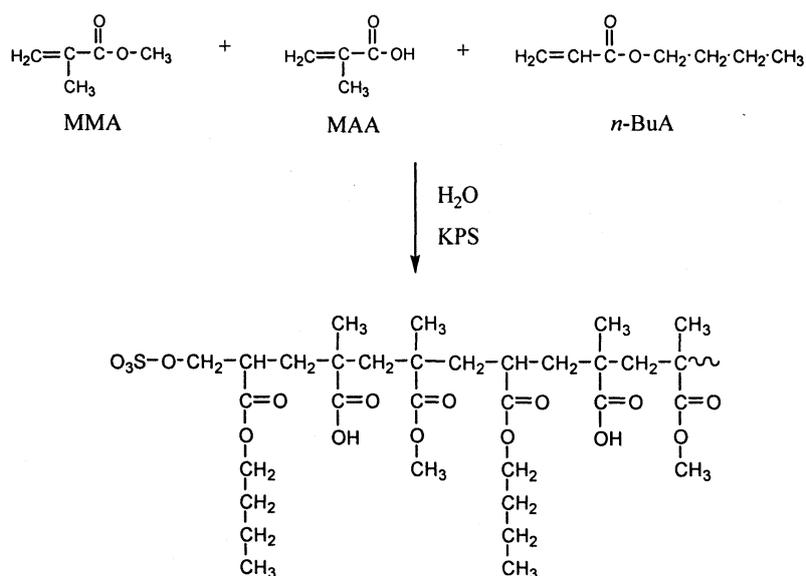


Figura II.2.2.1- Extendidos obtenidos por *casting* de distintas dispersiones acrílicas.



Dispersión acuosa de acrílico

Esquema II.2.2.1- Síntesis esquemática de la dispersión acuosa de acrílico.

II.2.2.2- Síntesis de las dispersiones de híbridos poliuretano/acrílico

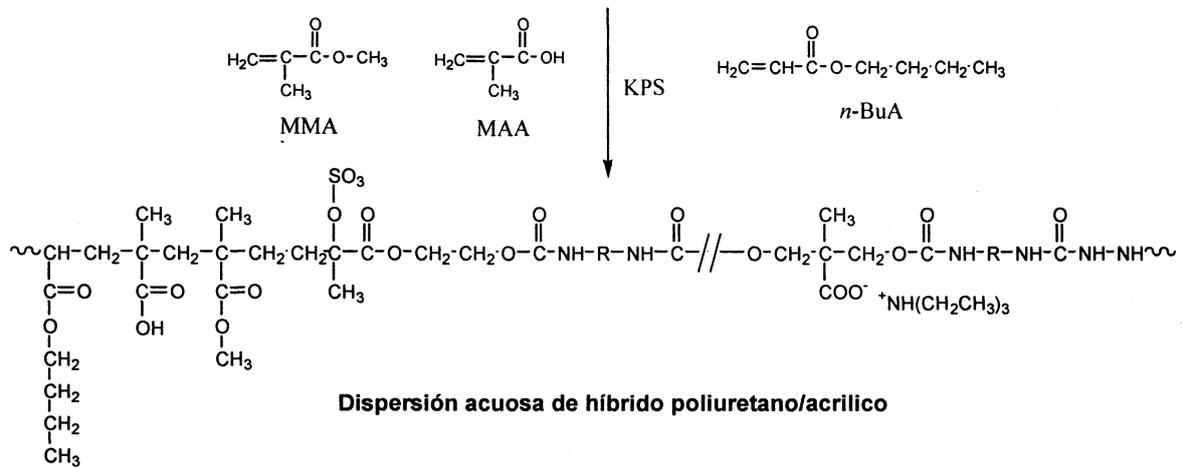
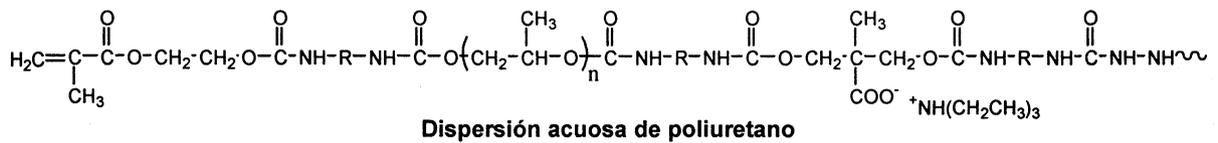
En un reactor provisto de agitador mecánico, refrigerante con trampa para gases y burbujeador de N₂, se colocó la dispersión poliuretánica conteniendo dobles enlaces terminales (Figura II.2.2.2). Sobre éste, se adicionó con agitación constante el agua conteniendo el SDS disuelto (en caso de que la formulación lo requiriera). Por otra parte, en un vaso de precipitados se preparó la mezcla de monómeros acrílicos (MMA, *n*-BuA y MAA). La misma se agregó al reactor de manera lenta con agitación continua. Posteriormente, se comenzó el burbujeo de N₂ y se llevó la temperatura de la mezcla a 80 °C (40 minutos). Sobre la misma se inyectó una solución de KPS disuelto en agua (0,015 % de iniciador respecto de la masa de monómeros acrílicos). El sistema se dejó reaccionar durante 3 horas. Concluido el tiempo de reacción, la mezcla se llevó a temperatura ambiente y luego se filtró y guardó en frasco de vidrio color caramelo. La Tabla II.2.2.2 muestra la formulación típica empleada en la síntesis de estos sistemas (Esquema II.2.2.2). La notación utilizada para denominar los sistemas híbridos preparados en este trabajo es la siguiente: “HI90:10S” representa a un sistema híbrido compuesto por 90 % p/p de poliuretano y 10 % p/p de acrílico. La letra “H” inicial indica que el sistema es un híbrido. La siguiente letra indica en base a qué isocianato se preparó el poliuretano empleado en la síntesis del híbrido; así, la letra “I” del ejemplo indica que el poliuretano fue preparado utilizando IPDI como diisocianato (en el caso de TMXDI se utiliza la letra T; en el caso de H12MDI se utiliza la letra H). La letra “S” indica que en la preparación de este sistema se utilizó surfactante como estabilizante del sistema.

Tabla II.2.2.2- Típica base de la formulación de diferentes polímeros híbridos preparados en el presente trabajo (X=I, T ó H dependiendo del poliuretano empleado).

Sistema	Contenido de acrílico (% p/p)	Dispersión de PU ^a (g)	Monómeros acrílicos ^a (g)	SDS (g)	Agua (g)
HX90:10S	10	90	3	0,06	7
HX90:10	10	90	3	-	7
HX70:30S	30	70	9	0,18	21
HX70:30	30	70	9	-	21
HX50:50S	50	50	15	0,30	35
HX50:50	50	50	15	-	35
HX30:70S	70	30	21	0,42	49
HX10:90S	90	10	27	0,54	63

^a Dispersión de poliuretano con contenido de sólidos del 30 %p/p.

^b MMA/*n*-BuA/ AA (45:53:2 % p/p)



Esquema II.2.2.2- Síntesis esquemática de una dispersión acuosa de híbrido poliuretano/acrílico.

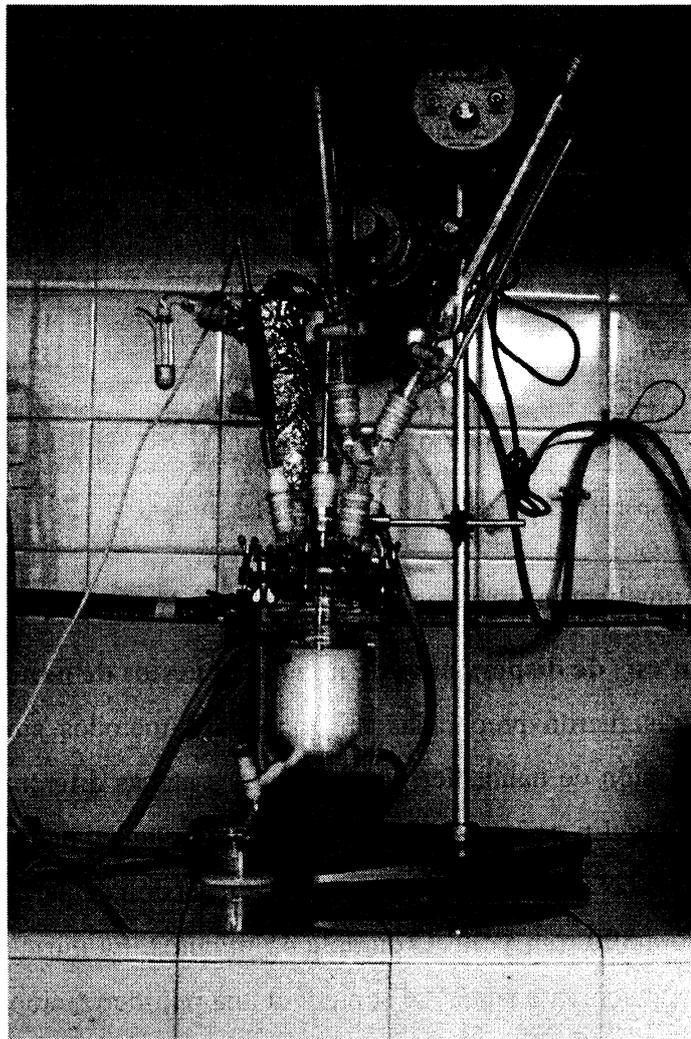


Figura II.2.2.2- Reactor empleado en la síntesis de los sistemas híbridos.

II.2.2.3- Preparación de dispersiones mezcla de poliuretano/acrílico

El pH de la dispersión acrílica se llevó a neutralidad con TEA y se filtró con el objeto de eliminar posibles agregados formados durante el procedimiento. Posteriormente, se adicionó gota a gota y con agitación constante la cantidad adecuada de dispersión acrílica sobre la dispersión poliuretánica polimerizada. Finalizado el agregado, se mantuvo la agitación durante una hora. La mezcla obtenida se filtró luego de 24 horas por malla de 63 mesh. La notación empleada para describir a las mezclas preparadas en este trabajo es la siguiente: “BI90:10” denomina una mezcla preparada utilizando 90 % p/p de dispersión poliuretánica polimerizada y 10 % p/p de dispersión acrílica. La letra “B” inicial indica que el sistema es una mezcla y la siguiente letra señala en base a que diisocianato es el poliuretano empleado en la preparación (I, T y H si se utilizó PU_{I-pol}, PU_{T-pol} y PU_{H-pol}, respectivamente). Las formulaciones empleadas en la preparación de los respectivos sistemas mezcla se presentan en la Tabla II.2.2.3.

Tabla II.2.2.3- Formulación de las diferentes mezclas preparadas en este trabajo (X = I, T ó H dependiendo del poliuretano empleado).

Sistema	Contenido Acrílico (% p/p)	Dispersión de PU ^a (g)	Dispersión de AC ^a (g)
PU _{X-pol}	0	100	0
BX90:10	10	90	10
BX70:30	30	70	30
BX50:50	50	50	50
BX30:70	70	30	70
BX10:90	90	10	90
AC	100	0	100

^aDispersiones con contenido de sólidos del 30 %p/p.

II.2.3- Sistemas nanosílice/poliuretano

II.2.3.1- Síntesis de dispersiones de nanocompuestos de nanosílice/poliuretano

Estas muestras fueron preparadas utilizando dos métodos sintéticos basados en el agregado de la dispersión de nanosílice coloidal en dos etapas diferentes de la síntesis de la dispersión poliuretánica. En un caso, el prepolímero poliuretánico neutralizado fue dispersado en agua conteniendo HZN y la cantidad adecuada de dispersión de partículas de nanosílice. La dispersión se realizó a 300 rpm y 30 °C durante 45 minutos. La mezcla obtenida (dispersión de poliuretano dispersado sobre sílice) se sometió a una polimerización en dispersión a 80 °C durante 3 horas mediante el agregado de una solución de KPS en agua (0,015 % respecto del contenido de HEMA), obteniéndose así dispersiones de un prepolímero poliuretánico

dispersado sobre sílice y polimerizado (PUD). En el otro caso, sobre una dispersión acuosa de poliuretano con grupos vinílicos terminales se adicionó la cantidad adecuada de dispersión de sílice coloidal y posteriormente se realizó una polimerización en dispersión mediante el agregado de una solución de KPS en agua (0,015 %p/p respecto al contenido de HEMA), dejando reaccionar el sistema durante 3 horas a 80 °C. Los productos obtenidos fueron dispersiones de poliuretano con sílice y polimerizadas (DPU). En el Esquema II.2.3 se presenta un diagrama de los pasos realizados durante la síntesis de estos compuestos y en la Tabla II.2.3 se describen los nanocompuestos preparados.

II.2.3.2- Preparación de dispersiones de mezclas nanosílice/poliuretano

Las dispersiones preparadas por combinación de las dispersiones de los componentes puros se prepararon mediante la adición gota a gota de la cantidad adecuada de dispersión de nanosílice sobre la dispersión de poliuretano polimerizado, manteniendo agitación continua durante el procedimiento. De esta manera se obtuvieron mezclas físicas con contenidos de sílice iguales a los utilizados en los compuestos sintetizados (PUM). El esquema II.2.3 muestra los pasos realizados durante la preparación de estos sistemas.

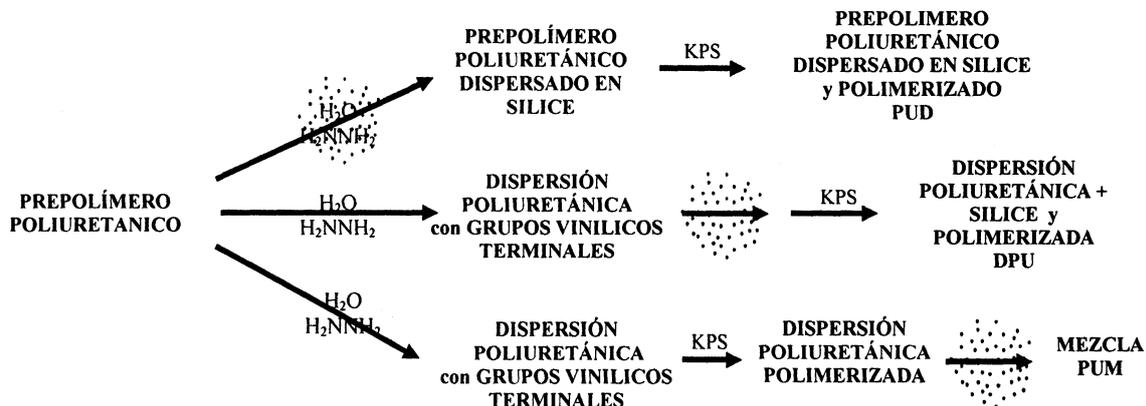
Tabla II.2.3- Descripción y composición de nanocompuestos y mezclas de sílice/poliuretano.

	Nomenclatura	Contenido de Sílice (%p/p)
Poliuretano polimerizado	PU	0
Prepolímero poliuretánico dispersado en sílice y polimerizado (PUD)	PUD5	5
	PUD10	10
	PUD15	15
Dispersión poliuretánica, más sílice y polimerizada (DPU)	DPU5	5
	DPU10	10
	DPU15	15
Mezcla (PUM)	PUM5	5
	PUM10	10
	PUM15	15

II.2.4- Purificación de las dispersiones

Antes de ser analizadas, las dispersiones fueron purificadas por diálisis contra agua deionizada con cambios periódicos del agua durante 15 días, con el objeto de eliminar monómeros residuales, iniciador y compuestos solubles en agua ya que estos pueden interferir en las técnicas de análisis. Para esto se utilizaron membranas de diálisis de poli(fluoruro de vinilo) (PVDF) Spectra/Por® Biotech, de 15 mm de diámetro y con un corte de peso

molecular (*molecular weight cut-off* (MWCO)) de 1.000.000 Daltons. El tubo de diálisis fue previamente lavado con agua deionizada durante 30 min para remover el plastificante.



Esquema II.2.3- Síntesis esquemática de dispersiones de nanocompuestos y mezclas de nanosílice/poliuretano.

II.2.5- Preparación de las películas

Las películas fueron preparadas por deposición (“*casting*”) de las dispersiones acuosas sobre superficies niveladas de Teflon® o vidrio, y posterior evaporación del agua a 30 °C durante 48 h. La superficie para la obtención de las películas fue seleccionada según los requerimientos de la técnica de análisis a emplear en la caracterización de las mismas. El desmolde de las películas fue fácil en el caso de las dispersiones depositadas sobre Teflón®, siendo dificultosa en el caso de las superficies de vidrio razón por la cual en este último caso los ensayos fueron realizados sobre las películas soportadas.

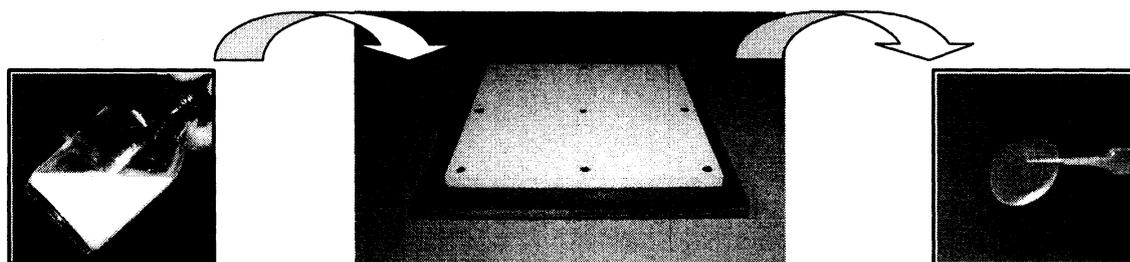


Figura II.2.5- Obtención de las películas poliméricas.

II.2.6- Tratamiento térmico de las películas (“curado”)

En los casos requeridos, las películas obtenidas por casting de las dispersiones fueron tratadas térmicamente (“curado”) en estufa a 60 °C durante 48 horas para permitir la completa coalescencia de las mismas. Las condiciones fueron seleccionadas en base a información presente en la literatura y a ensayos de absorción de agua realizados en nuestro laboratorio.

II.3- CARACTERIZACIÓN

II.3.1- Peso molecular de los prepolímeros y polímeros poliuretánicos mediante cromatografía de permeación en geles (GPC)

La cromatografía de permeación en gel (GPC), constituye la técnica de separación más utilizada para la separación de las moléculas de una muestra polimérica en función del tamaño molecular. Cuando una solución polimérica, con diferentes tamaños moleculares, pasa a través de una columna cromatográfica conteniendo una fase estacionaria sólida formada por un gel poroso, tiene lugar un fraccionamiento en función de su tamaño molecular y de la distribución de tamaño de poro del gel polimérico. Las cadenas poliméricas de mayor tamaño se arrastran con el disolvente, tardan menos tiempo en atravesar la columna y son las primeras en abandonarla, mientras que las de menor tamaño quedan retenidas por más tiempo debido a que pueden recorrer un camino mayor a través de los poros. Por lo tanto, la separación se produce como consecuencia de la diferente penetración de las macromoléculas a través de los poros del gel dispuesto en el interior de la columna cromatográfica, y las fracciones eluyentes son separadas por tamaño (diferencias entrópicas). A la salida de la columna se registra la variación de alguna propiedad (variación del índice de refracción, absorción en el UV) entre el disolvente puro y de la fracción eluída.

Las columnas cromatográficas son calibradas con patrones poliméricos monodispersos de peso molecular conocido, por lo cual la técnica constituye un método relativo de la medida de los pesos moleculares en número (M_n) y en masa (M_w) de una muestra polimérica. La relación M_w/M_n se conoce como polidispersidad y es un parámetro útil para definir el ancho de la distribución del peso molecular de las cadenas poliméricas en un polímero. Para muestras poliméricas monodispersas, $M_n=M_w$ (distribución angosta de pesos moleculares dando origen a tamaños de cadena homogéneos). Para muestras polidispersas, $M_w > M_n$. Cuanto mayor sea la razón entre ambos parámetros, más ancha será la distribución del peso molecular de la muestra y más heterogéneo serán los tamaños de las cadenas.

Los prepolímeros poliuretánicos antes (PP_I, PP_T y PP_H) y después del agregado de HEMA (PP-H_I, PP-H_T y PP-H_H), los polímeros poliuretánicos PU_I, PU_T y PU_H, y el polímero acrílico (AC), fueron analizados por cromatografía de permeación en gel (GPC). Antes de su análisis, las muestras de prepolímero poliuretánico se hicieron reaccionar en exceso de MeOH con el objeto de eliminar los grupos NCO terminales. En el caso de los polímeros poliuretánicos, se utilizaron películas obtenidas por *casting* de las dispersiones purificadas sobre superficies de Teflón®. Las medidas fueron realizadas en un cromatógrafo Waters (bomba binaria Waters modelo 1525, inyector automático Waters modelo 717 plus) empleando detección de índice de refracción (Refractómetro Diferencial, Waters 2414, modelo 410, T = 30 °C). Se utilizó un set completo de 7 columnas Styragel (Waters, 7,8 mm × 300 mm, 5 micrones): HR 0.5, HR 1, HR 2, HR 3, HR 4, HR 5, HR 6 (límites de fraccionamiento: 1×10³, 5×10³, 2×10⁴, 3×10⁴, 6×10⁵, 4×10⁶, 10×10⁶. Fase móvil: THF, caudal: 1 ml/min, volumen de inyección: 200 µL, concentración de la muestra: 1,0 mg/ml. Las muestras se inyectaron por duplicado con repetibilidad aceptable. Se efectuó una calibración directa con 7 estándares comerciales de poliestireno (PS1-PS7, Polystyrene Shodex Standard SM-105, Lote N° 60301 - Showa Denko) de baja polidispersidad. Los patrones se pesaron y disolvieron en THF (concentración aprox. 1 mg/ml). Se prepararon dos soluciones mezclas M1 = [P1 + P3 + P5 + P7]; y M2 = [P2 + P4 + P6]. Las soluciones se filtraron con un filtro de 0,20 mm (PTFE ACRODISC CR13) previo a su inyección. Se realizaron inyecciones por duplicado.

II.3.2- Contenido de sólidos

Los sólidos son la porción no volátil presente en una dispersión. Después de la aplicación de la dispersión en un determinado sustrato, la porción sólida de ésta formará la película o revestimiento. El contenido de sólidos se determinó gravimétricamente mediante el agregado de aproximadamente 1 g de látex (m_2) a una cápsula de papel aluminio (m_1), la cual posteriormente se colocó en estufa a 60 °C hasta obtener peso constante (m_3). El contenido de sólidos se calculó según la siguiente expresión:

$$\% \text{ Sólidos} = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (5)$$

H.3.3.- Tamaño de partículas

El tamaño de partícula de las dispersiones acuosas fue determinado mediante dispersión de luz dinámica (DLS, *Dynamic Light Scattering*) utilizando un equipo Malvern 4700. Esta técnica da como resultado un tamaño de partículas promedio pesado por la intensidad, $d_{\text{int prom}} = \Sigma(n_i I_i d_i) / \Sigma(n_i I_i)$, donde I_i es la intensidad de la luz dispersada por n_i partículas de diámetro d_i . Este valor es muy cercano al tamaño de partícula promedio-z ($d_z = \Sigma(n_i d_i^7) / \Sigma(n_i d_i^6)$).

II.3.4- Potencial Zeta

Los resultados de electroforesis acuosa fueron obtenidos utilizando un equipo Brookhaven ZetaPlus. El potencial ζ fue calculado a partir de la movilidad electroforética (μ) empleando la relación de Smoluchowsky, $\zeta = \eta \mu / \epsilon$, donde se asume que $\kappa a \gg 1$ (donde η es la viscosidad de la solución, ϵ es la constante dieléctrica del medio, y κ y a son los parámetros de Debye-Hückel y el radio de la partícula, respectivamente).

II.3.5- Espectroscopia infrarroja de transmisión por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR en el modo transmisión fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro FT-IR Nicolet 380. Para realizar la medida, se obtuvieron películas de los polímeros sobre ventanas de CaF_2 por evaporación del agua a temperatura ambiente de dispersiones diluidas. Se adquirieron 64 barridos por experiencia, con una resolución de 4 cm^{-1} .

II.3.6.- Resonancia magnética nuclear de ^1H ($^1\text{H-NMR}$) y ^{13}C ($^{13}\text{C-NMR}$)

Los espectros NMR fueron obtenidos en cloroformo deuterado (CDCl_3) a una concentración de 5 mg/ml utilizando un equipo Varian Mercury Plus 200 (200 MHz), empleando tubos de 5 mm a 25 °C. Las condiciones de adquisición de los espectros de protón fueron: tiempo de adquisición 4,094 s; frecuencia 200,04 MHz; pulso 45°; tamaño de ventana espectral 2000,4 Hz. Se acumularon 32 barridos totalizando aproximadamente 3 minutos por espectro. Las condiciones para la adquisición del espectro de ^{13}C -RMN fueron: tiempo de adquisición 1,303 s; frecuencia 50,30 MHz; frecuencia de desacoplamiento de protón 200,04 MHz; tamaño de ventana espectral 12578,6 Hz. Se acumularon 192 barridos totalizando aproximadamente 40 minutos por espectro en el caso de los reactivos y 30000 barridos

totalizando aproximadamente 19 horas por espectro en el caso de los prepolímeros y polímeros poliuretánicos. En los espectros $^1\text{H-NMR}$ se tomó como referencia la señal de TMS y en los espectros $^{13}\text{C-NMR}$ la señal del solvente.

II.3.7- Espectroscopia UV-Visible

La transparencia de las películas fue examinada mediante espectroscopia UV-Vis. Los espectros de las películas (de aproximadamente 0,250 mm de espesor) fueron obtenidos utilizando un espectrofotómetro HP 8452A, en el rango de longitud de onda de 200 a 800 nm.

II.3.8- Fracción gel

Sobre una solución 0,3 M de $\text{AlSO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ se adicionaron gota a gota con agitación constante 10 g de dispersión acuosa al 30 % de sólidos. Los coágulos formados se filtraron, lavaron y redispersaron en agua destilada varias veces. Posteriormente se llevaron a desecador a temperatura ambiente sobre papel aluminio hasta peso constante. Una vez seco el precipitado, se procedió a la determinación de la fracción gel. Para esto, en un cartucho de papel de filtro de masa m_1 , se le adicionó 1 g de polímero (m_2) y posteriormente se realizó la extracción Soxhlet durante 24 horas empleando THF como solvente. Al finalizar la misma, el cartucho se secó en estufa a 60 °C para eliminar el solvente y luego se llevó a un desecador a temperatura ambiente hasta peso constante (m_3). La fracción gel se determinó mediante la expresión:

$$\text{Fracción gel} = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \quad (6)$$

II.3.9- Experimentos de rayos X empleando radiación sincrotrón

Cuando un haz de rayos X monocromático incide sobre una muestra pueden tener lugar dos procesos. Si la muestra tiene una estructura periódica (regiones cristalinas), los rayos X inciden coherentemente, sin producir cambios en la longitud de onda y sin pérdida de relaciones de fase entre los rayos incidentes y los dispersados. Cuando la muestra está compuesta de regiones amorfas y cristalinas que dan lugar a una cierta periodicidad, pueden observarse también efectos de dispersión que corresponden a espaciados elevados. El primer proceso se mide por difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS, *Wide Angle X-ray*

Scattering) y el segundo por dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS, *Small Angle X-ray Scattering*).

En esta tesis, estos experimentos se realizaron en forma simultánea utilizando radiación sincrotrón en las líneas SAXS01 y SAXS02 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas, Brasil. La radiación sincrotrón es una radiación electromagnética de alta intensidad, emitida por electrones o positrones de alta energía y con una distribución espectral continua. La radiación sincrotrón es producida cuando partículas cargadas y de muy alta energía ($E \gg mc^2$) son desviadas por un campo magnético intenso.

Las propiedades de la radiación sincrotrón de mayor interés para los experimentos de dispersión son:

- poder originar un espectro continuo que abarca la región del infrarrojo ($\lambda \sim 10^{-2}$ mm) hasta la región de los rayos X duros ($\lambda \sim 10^{-2}$ nm);

- presentar una intensidad que es de varios órdenes de magnitud mayor a la de las fuentes convencionales;

- originar un haz altamente colimado;

- producir una radiación altamente polarizada, con el vector del campo eléctrico en el plano orbital.

Un sincrotrón consiste básicamente en un anillo cuyo diámetro puede ir desde unos pocos metros hasta algunos centenares de metros (Figura II.3.9.1). En el anillo se mantiene un vacío de unos 10^{-7} mbar y en él se pueden aplicar campos eléctricos y magnéticos intensos. Previamente se acelera un paquete de electrones o positrones en un acelerador lineal, hasta obtener energías de entre 40 y 360 MeV. Estas partículas son inyectadas en el sincrotrón, donde son aceleradas de nuevo hasta conseguir una energía de varios GeV. Esto se consigue gracias a una serie de imanes que focalizan y giran el haz de electrones o positrones a lo largo de su trayectoria. Entre los campos magnéticos existen zonas del anillo con camino recto, donde la energía del haz se incrementa mediante campos eléctricos. Cuando las partículas han alcanzado la elevada energía requerida (típicamente unos 3 GeV), son inyectadas en un anillo de almacenamiento. En este anillo, que es similar al sincrotrón, los electrones y positrones orbitan por caminos paralelos y en direcciones opuestas. Tanto los electrones como los positrones tienen las mismas propiedades en lo que se refiere a la radiación sincrotrón. El tiempo de vida de este paquete de partículas en el anillo de almacenamiento varía entre 2 y 20 horas. Durante este tiempo, la corriente inicial de unos 300 mA decrece hasta unos 100 mA.

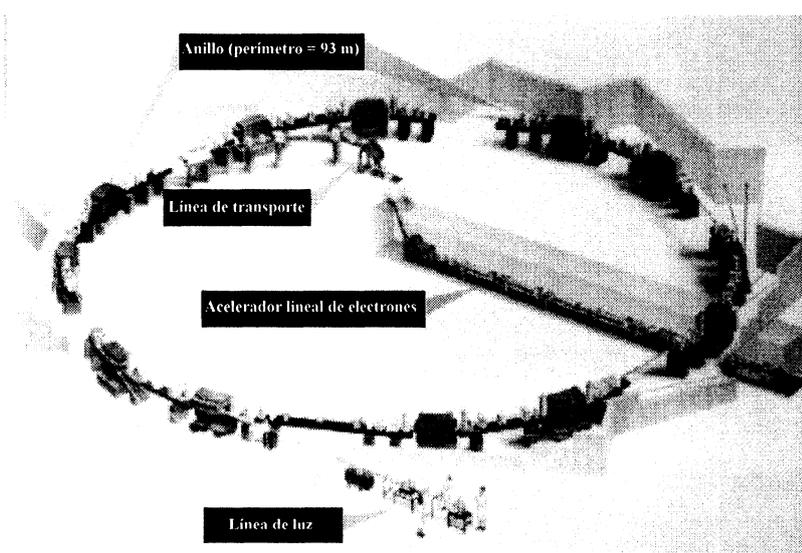
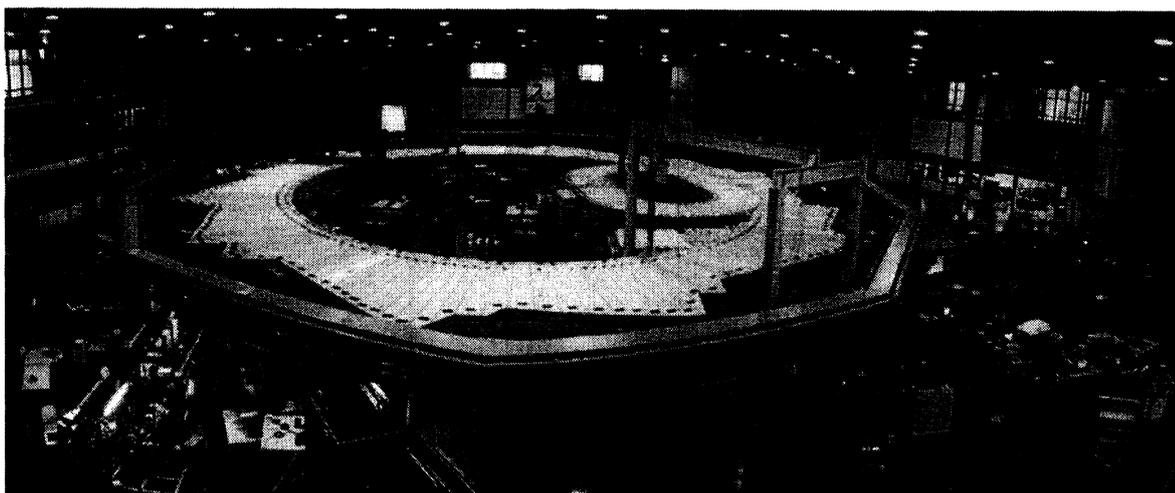


Figura II.3.9.1- Foto y esquema del anillo del LNL^[67].

Una de las características más atractivas de la radiación sincrotrón para los experimentos en materiales poliméricos es su elevada intensidad. Gracias a ella es posible obtener diagramas de difracción en tiempos muy cortos, lo que permite el estudio de procesos dinámicos.

Dependiendo del ángulo θ , la escala de longitudes exploradas es diferente. Para ángulos 2θ mayores de $2,5^\circ$ se habla de dispersión de rayos X de ángulos altos (WAXS) y para ángulos 2θ menores de 1° , se habla de dispersión de bajos ángulos (SAXS).

En el caso de SAXS, los datos de difracción se expresan en función del vector de dispersión, \vec{q} , que se define como

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (7)$$

donde \vec{k}_f y \vec{k}_i son los vectores de onda de las ondas planas incidente y dispersada respectivamente. En los experimentos de dispersión elástica, la frecuencia de la radiación incidente y dispersada permanece fija,

$$|\vec{k}_f| = |\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (8)$$

El vector de dispersión (\vec{q}) está relacionado con el ángulo de dispersión mediante:

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta \quad (9)$$

Se observa una interferencia constructiva si existe algún tipo de periodicidad en los elementos constitutivos de la muestra y se cumple que el vector de dispersión coincide con un vector de la red recíproca cristalina [68].

Para ángulos bajos, el vector de onda \vec{q} permite explorar distancias del orden de las centenas de Å. En esta escala, la información obtenida proviene de las lamelas cristalizadas cumpliéndose la relación

$$|\vec{q}| = \frac{2\pi}{L} \quad (10)$$

donde L es el valor correspondiente al espaciado interlamelar.

En la Figura II.3.9.2 se muestra un esquema del montaje de una línea para experimentos simultáneos de SAXS y WAXS.

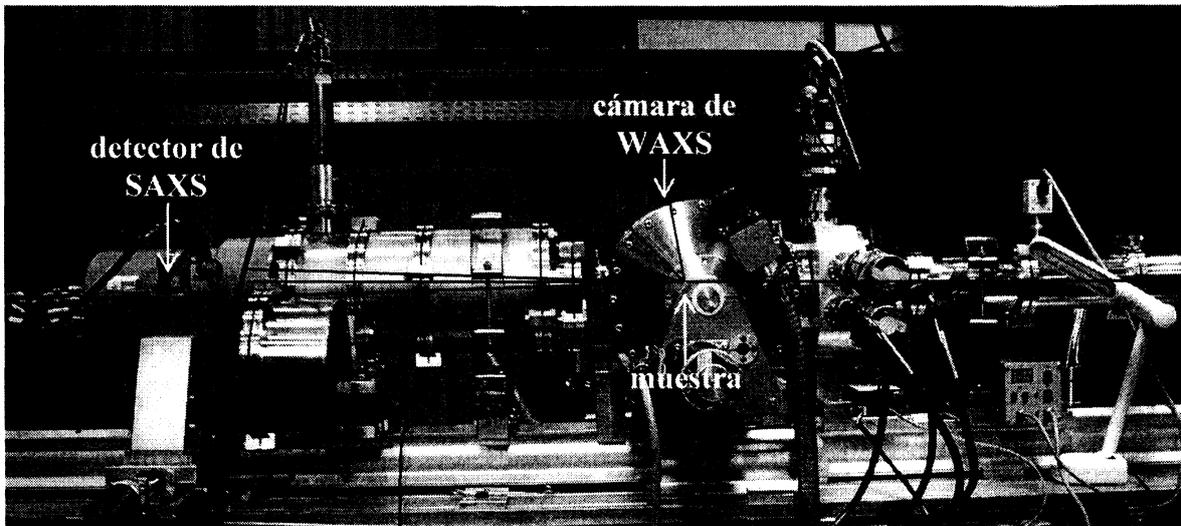


Figura II.3.9.2- Imagen de la línea D02A-SAXS2 del LNL (Campinas) montada para un experimento de SAXS y WAXS simultaneo.

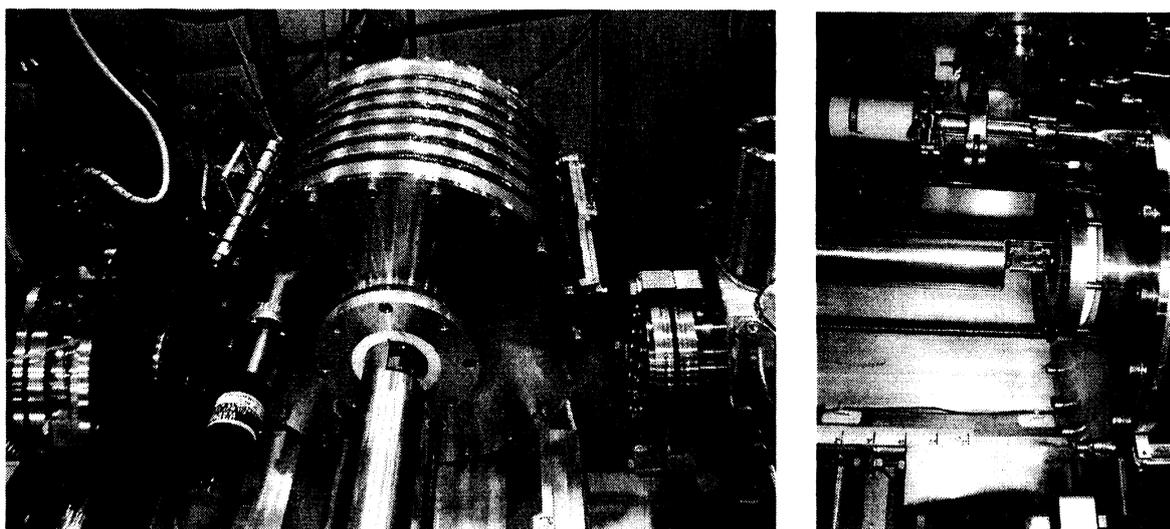


Figura II.3.9.3- Detalle de la cámara de WAXS (izquierda) y del portamuestra (derecha).

II.3.9.1- Dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

Las medidas de SAXS de las películas fueron realizadas en la línea D01A-SAXS1 y D02A-SAXS2 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas (Brasil). Las condiciones de medida dependieron tanto de la línea experimental empleada como también de los sistemas poliméricos a estudiar. Las películas de los sistemas poliuretano/acrílico fueron analizados en las líneas SAXS1 y SAXS2, utilizando en la primera un haz monocromático de longitud de onda de 1,488 Å, con una distancia muestra detector de 1084,3 mm y un tiempo de exposición de 600 segundos; mientras que en la segunda se utilizó un haz monocromático de longitud de onda de 1,608 Å, con una distancia muestra detector de 728,32 mm y un tiempo de exposición de 300 segundos. La intensidad dispersada fue registrada en un detector unidimensional sensible a la posición en la línea SAXS1 y en un detector 2D-CCD en la línea SAXS2, para valores de q (vector de dispersión) de entre $0,02 < q < 0,35 \text{ \AA}^{-1}$ (siendo $q = (4\pi/\lambda)\text{sen}(\theta/2)$; θ : ángulo de dispersión; λ : longitud de onda).

Además de las medidas de SAXS realizadas sobre todas las muestras con y sin tratamiento térmico, en este trabajo se estudiaron en detalle los cambios morfológicos de híbridos poliuretano/acrílico 70% (HI30:70S) y 90% (HI10:90S) de contenido de acrílico y del acrílico puro (AC). En una experiencia, las muestras sin tratamiento térmico fueron sometidas al aumento progresivo de la temperatura (30°C, 45°C, 60°C y 75°C) obteniéndose el espectro SAXS in-situ, mientras que en otra las muestras fueron tratadas térmicamente previamente a una temperatura fija (60°C) y a diferentes tiempos de curado (6h, 12h, 24h, 36h y 48h). Empleando las curvas de SAXS, se analizó el efecto de la temperatura y del tiempo de tratamiento térmico en la separación de fases.

Para los sistemas nanosílice/poliuretano, las medidas fueron realizadas en la línea SAXS2 empleando un haz monocromático de longitud de onda de 1,608 Å registrando la intensidad dispersada en un detector 2D-CCD con una distancia muestra-detector de 2043,72 mm para valores de q de entre $0,030 < q < 0,055 \text{ \AA}^{-1}$. El tiempo de exposición fue ajustado en cada medida con el objeto de no provocar la saturación del detector.

En todos los casos, los datos adquiridos fueron corregidos sustrayendo la contribución de fondo (background) de la celda vacía. En el caso de SAXS1 este procedimiento fue realizado utilizando el software Trat 1D. En el caso de la línea SAXS2, las curvas unidimensionales (I vs. q) fueron obtenidas por la integración de los datos 2D utilizando el programa FIT2D. La calibración se realizó empleando diferentes órdenes de difracción del behenato de plata ($C_{22}H_{43}O_2Ag$).

II.3.9.2- Difracción de rayos X a alto ángulo (WAXS)

Las medidas de WAXS fueron realizadas en simultáneo con las medidas de SAXS en las líneas D01A-SAXS1 y D02A-SAXS2 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Campinas (Brasil), utilizando una cámara especialmente diseñada para este propósito. Los datos de difracción fueron colectados en un rango de $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ utilizando como detector una placa fotosensible a la radiación X. Un patrón de alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) fue utilizado como estándar de calibración.

II.3.10- Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión permite tanto resolver estructuras a nivel atómico y molecular como efectuar un análisis a nivel morfológico. Su principal limitación es el efecto destructivo que ejercen los electrones sobre los polímeros.

El carácter ondulatorio de los electrones es el responsable del fenómeno de difracción. Cuando un haz electrónico coherente incide sobre una muestra, los electrones pueden no desviarse de la trayectoria inicial o ser desviados elástica o inelásticamente dependiendo, respectivamente, de que la interacción sea con el núcleo o con algún orbital electrónico de alguno de los átomos que forman el material. Los electrones desviados de forma inelástica experimentan un cambio en su velocidad como consecuencia de la energía perdida en la colisión, mientras que los desviados elásticamente mantienen su velocidad y son los responsables de los fenómenos de difracción. Los electrones no desviados y los desviados elásticamente, son los únicos que contribuyen de forma constructiva a la formación de la

imagen. Los electrones desviados inelásticamente son los responsables del ruido de fondo presente en toda imagen de microscopía electrónica.

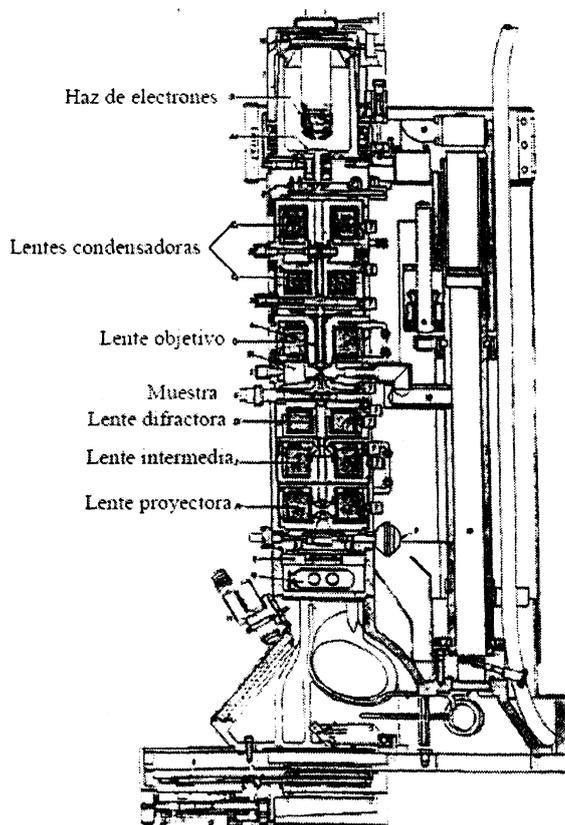


Figura II.3.10- Esquema de un microscopio de transmisión electrónica.

II.3.10.1- Microscopía electrónica de transmisión convencional (TEM)

Las fotografías de TEM fueron obtenidas utilizando un microscopio JEM 1200 EX II - JEOL. Las dispersiones convenientemente diluidas fueron secadas sobre grillas de cobre con recubrimiento de carbón y con una película polimérica (Formvar[®]) de soporte y sin recubrimiento metálico. Para mejorar el contraste, sobre algunas muestras se realizó una tinción aplicando sobre las mismas una solución de ácido fosfotúngstico al 1% durante 40 segundos, eliminando posteriormente el excedente y dejando secar al aire.

II.3.10.2- Microscopía Electrónica de Transmisión asociada a espectroscopia de pérdida de energía de electrones (TEM-EELS: ESI)

Información topoquímica y microquímica puede ser obtenida pasando un haz de electrones de alta energía a través de una muestra, donde estos interactúan con los átomos presentes a través de fuerzas electrostáticas. Algunos de estos electrones son dispersados

inelásticamente, perdiendo energías que son características de los elementos que constituyen la muestra. Utilizando un filtro de energía del tipo Castaing-Henry es posible seleccionar electrones que pierden energías características de los elementos. Por lo tanto, esta técnica puede utilizarse para identificar los elementos presentes en la muestra y obtener mapas de distribución elemental.

Las muestras para TEM-ESI fueron preparadas por el secado de dispersiones diluidas sobre una película delgada de nitrato de celulosa recubierta con un film de carbono y soportada sobre grillas de cobre. Las imágenes fueron obtenidas empleando un microscopio electrónico de transmisión Carl Zeiss CEM 902 con filtro de energía tipo Castaing-Henry, a través del software de adquisición de imágenes Análisis 3.0. El registro de las imágenes fue realizado con un detector bidimensional. Las imágenes elementales fueron observadas para elementos encontrados en las muestras, usando electrones monocromáticos correspondientes al borde K del carbono, al borde K del nitrógeno y al borde L del azufre.

II.3.11- Microscopía de fuerza atómica con contraste de fase (AFM-PCM)

En Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), una sonda extremadamente delgada (~ 100 Å de diámetro en el extremo de la sonda) explora la superficie de la muestra en estudio. La sonda está montada en el extremo libre de un cantilever que mide alrededor de 100 a 200 μm de longitud. Cuando la sonda se aproxima a la superficie de la muestra, surgen fuerzas de interacción sonda-muestra que provocan la deflexión del cantilever. Esta deflexión es monitoreada por un detector a medida que la sonda se desplaza (escanea) sobre la superficie, como se muestra en la Figura II.3.11.1. Esta señal puede ser utilizada para generar un mapa topográfico de la superficie de la muestra.

De acuerdo al carácter de la interacción, atractivo o repulsivo, y de las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir, podemos definir algunos modos de operación en la técnica de AFM. Ellos son: el modo de *no-contacto*, donde la interacción sonda-muestra es atractiva, el cual mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta; el modo de *contacto*, con interacción repulsiva, mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre su superficie; y el modo de *tapping*, donde el régimen es atractivo-repulsivo. En el modo de *tapping*, también llamado de *contacto intermitente*, la sonda oscila sobre la superficie de la muestra tocando periódicamente la superficie de la misma. El modo de contacto permite obtener imágenes con una altísima resolución a nivel atómico, pero la fricción entre la sonda y la muestra puede

dañar la superficie si esta es blanda, produciendo una imagen distorsionada. El modo de no contacto tiene la ventaja de no dañar la muestra ya que en principio no existe ningún contacto físico con la sonda, pero la resolución se limita a algunas decenas de nanómetros. El modo de contacto intermitente combina las ventajas de los dos modos: como existe contacto físico entre la sonda y muestra se consiguen altas resoluciones, pero como el movimiento es realizado con la sonda en el aire, las fuerzas de fricción entre la sonda y la muestra son reducidas eliminando de esta manera los problemas de deformación de la muestra presentes en el modo de contacto, lo cual convierte al AFM en el modo de tapping en una técnica de gran utilidad para el estudio de superficies poliméricas.

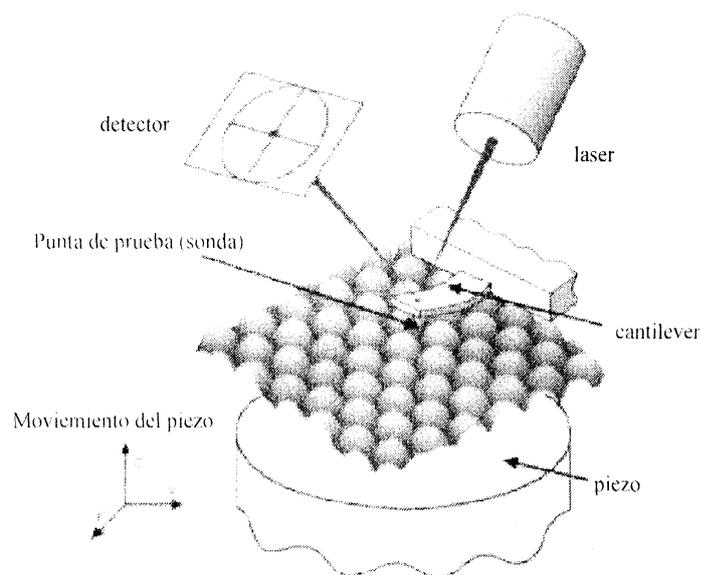


Figura II.3.11.1. Esquema del principio de funcionamiento de la técnica de AFM.

La Microscopía de Contraste de Fase (PCM) está estrechamente relacionada con el AFM en el modo de tapping. Figura II.3.11.2 muestra un esquema del funcionamiento del microscopio de contraste de fase. Una sonda, operando en el modo de contacto intermitente, se hace fluctuar por medio de un piezoelectrónico situado en la base del cantilever que la soporta, manteniendo de la amplitud de la vibración del cantilever constante durante la exploración de superficie. La sonda, al monitorear la superficie de la muestra, cambia la fase de la oscilación al encontrar diferentes condiciones de interacción entre ella y la superficie de la muestra. De esta manera, se establece una diferencia de fase entre la señal que crea la vibración y la señal que mide el fotodetector. Esta sólo será anulada cuando la condición inicial de la interacción es restablecida. Hay una serie de factores que podrá modificar esta interacción, tales como cambios de material, propiedades viscoelásticas e

incluso propiedades topográficas. Por lo tanto, la técnica es sensible a todas estas características y puede ser utilizada en situaciones muy diversas.

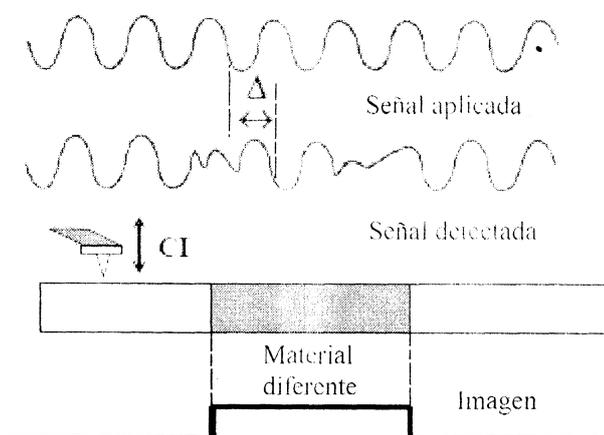


Figura II.3.11.2- Diseño esquemático del funcionamiento del Microscopio de Contraste de Fase.

Así, imágenes de contraste de fase pueden ser obtenidas en contacto intermitente mediante la determinación de la topografía, propiedades adhesivas y viscoelásticas de la muestra. Para que la interpretación de la imagen sea adecuada y bien definida es necesario establecer el ángulo de fase θ entre la onda aplicada al piezoeléctrico y la onda de salida del fotodetector. Para minimizar el efecto de la topografía en la imagen de contraste de fase el ángulo entre estas dos ondas debe ser ortogonal. En esta tesis, el ángulo de fase escogido fue de -90° , donde los dominios brillantes pueden ser interpretados como regiones más disipativas o viscoelásticas que las regiones más oscuras. La superficie de las películas fue analizada por microscopía de fuerza atómica, en el modo de no contacto, en un microscopio Topometrix Discoverer TMX 2010 versión 4.01. Las imágenes fueron procesadas empleando el programa de análisis de imágenes Topometrix.

II.3.12- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las temperaturas de transición vítrea (T_g) fueron determinadas por calorimetría diferencial de barrido de las películas obtenidas a partir de las dispersiones. Las curvas DSC fueron obtenidas en un equipo Shimadzu DC-60, entre -100°C y 250°C , a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Las muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico antes de realizar la medida para eliminar la historia térmica de las mismas. El mismo consistió en el calentamiento inicial de las muestras hasta 150°C a $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, siendo mantenidas a esta

temperatura durante 3 minutos, y luego enfriadas hasta -100 °C a 30 °C.min⁻¹. Las temperaturas de transición vítrea fueron determinadas tomando como valor al punto situado a media altura entre las líneas tangentes trazadas entre las líneas de base antes y después de la transición, empleando para esto el software TA60 versión 2.11.

II.3.13.- Propiedades mecánicas de tracción

Las propiedades mecánicas de tracción fueron determinadas usando una máquina EMIC modelo DL3000 equipada con una celda de carga de 500 Newton, a una velocidad de ensayo de 500 mm/min y a 25 °C. El ensayo se realizó de acuerdo a la técnica ASTM D638 sobre probetas en forma de halterio Tipo IV (zona de prueba: 6 mm ancho, 33 mm de longitud) obtenidas a partir de películas de 0.250 mm de espesor. El módulo elástico, la deformación específica en la ruptura y la tensión en la ruptura fueron determinados a partir de las curvas tensión vs deformación.

II.3.14- Dureza

II.3.14.1- Dureza Buchholz

La Dureza Buchholz es una medida de la dureza superficial de recubrimientos en general, en la cual se determina la indentación dejada por una herramienta penetrante con disco biselado y una arista punzante, la cual está montada sobre un bloque de acero con dos soportes que proporciona una carga constante de prueba de 1000 ± 5 g ^[69] (Figura II.3.14.1). Para la obtención de las medidas, el dispositivo (medidor de Dureza Buchholz marca Erichsen, Alemania) se colocó sobre la película y se dejó sobre el mismo durante 30 segundos. Se registró la marca dejada por el disco, la cual se observó con el microscopio de x20 con graduaciones cada 0.1mm. La longitud de la marca es inversamente proporcional a la dureza, la cual se determinó mediante la siguiente expresión:

$$Dureza\ Buchholz = \frac{100mm}{longitud\ de\ la\ impronta\ (mm)} \quad (11)$$

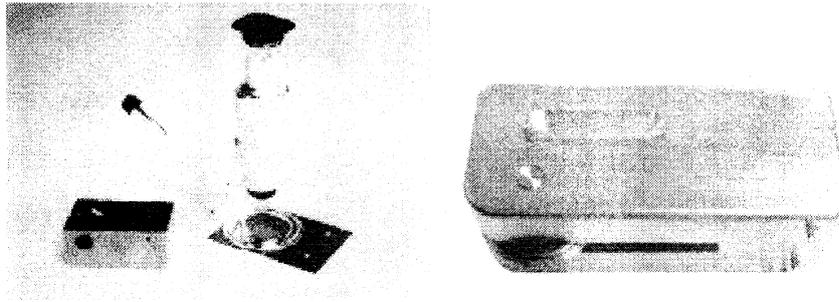


Figura II.3.14.1- Dispositivo empleado para la determinación de la dureza Buchholz.

II.3.14.2.- Dureza al lápiz

El método de dureza al lápiz es una técnica simple y económica utilizada para la determinación de la dureza de recubrimientos poliméricos (lacas, pinturas, etc) a partir de minas de lápices de dureza conocida. El principio de este método radica en que el recubrimiento no podrá ser rayado por un lápiz cuya dureza sea inferior a la del material del recubrimiento. En este sentido, se determina como dureza del recubrimiento el valor de dureza del lápiz más duro que no pudo dañarlo. Para realizar el ensayo, los lápices se sujetan a un accesorio que permite arrastrarlos sobre la superficie a analizar manteniendo un ángulo fijo y una carga constante (Figura II.3.14.2)

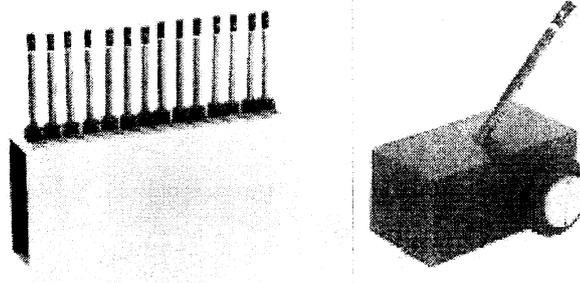


Figura II.3.14.2- Dispositivo utilizado para la determinación de la dureza al lápiz.

Para la determinación de esta dureza, un conjunto de lápices de grado 9B hasta 9H se desplazaron sobre la superficie a ensayar con un lapicero estándar de manera de ejercer una presión fija (450 g, a un ángulo de 45°), en acuerdo con la técnica ¹⁷⁰¹. El durómetro se desplazó unos 12 mm sobre la superficie y se examinó el revestimiento para observar la aparición o no de marca. El ensayo se repitió utilizando diferentes minas hasta que se encontró lápices sucesivos donde uno no araña la superficie y el siguiente más duro si.

II.3.16.- Rugosidad

Las superficies de los materiales presentan siempre cierto grado de irregularidad que debe ser valorado puesto que influye en numerosos procesos. En la textura superficial de los materiales se distinguen generalmente dos componentes: rugosidad y ondulación. La rugosidad es el componente principal del relieve y contiene las oscilaciones con las menores longitudes de onda de la muestra. Una forma de expresar estas oscilaciones en la superficie es a través del parámetro Rugosidad media aritmética (Ra), el cual se define como la media aritmética de todas las distancias absolutas de las ordenadas del perfil de rugosidad en relación a la línea media dentro de la longitud de medición (el área entre el perfil de rugosidad y su línea media). La definición de este parámetro puede verse en la figura II.3.17.1.

$$Ra = \frac{1}{l} \int_{x=0}^{x=l} |y| dx = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \quad (12)$$

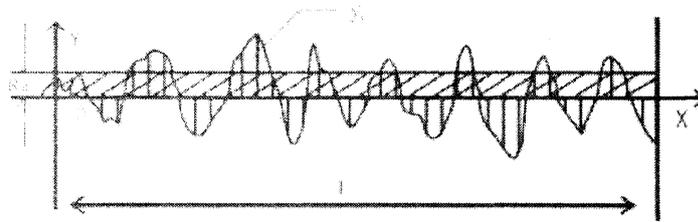


Figura II.3.16.1. Definición de la rugosidad media aritmética (Ra).

El equipo para realizar esta medida, el rugosímetro, es un dispositivo dotado de un palpador de diamante que, desplazándolo una cierta longitud sobre el material, es capaz de ampliar el paisaje de crestas y valles que presenta su superficie real y que no puede ser observada por el ojo humano. Cuando medimos la rugosidad de una superficie, el sensor se coloca en la superficie y luego se desliza uniformemente a lo largo de la superficie conduciendo el mecanismo dentro del medidor (Figura II.3.17.2). El sensor consigue la rugosidad superficial mediante la fina sonda que incorpora. Esta rugosidad causa el desplazamiento de la sonda lo que origina un cambio en la corriente generada en las bobinas de inducción para generar la señal analógica, que es proporcional a la rugosidad superficial a la salida del rectificador sensible en fase. Para determinar el parámetro Ra el propio equipo divide su recorrido en seis partes: la primera etapa la emplea para la toma de referencias y la corrección de curvaturas; y sobre las otras cinco realiza las medidas.

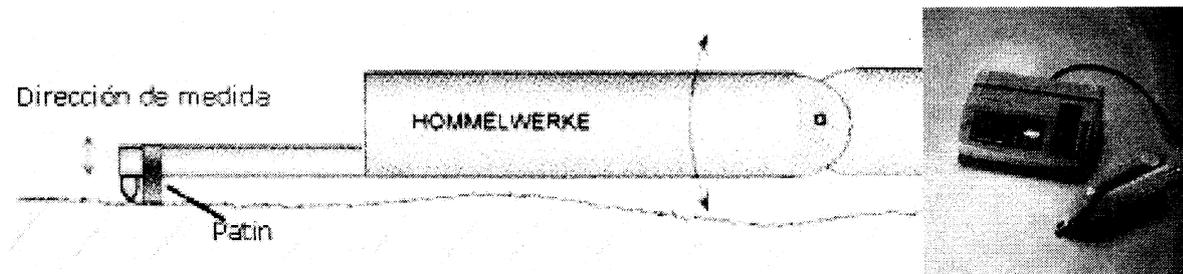


Figura II.3.16.2. Esquema del captador e imagen del equipo empleado.

El análisis de la rugosidad de la superficie de las muestras se realizó utilizando un equipo Hommel T1000, y se expresó en valores de Ra (rugosidad media - mm). Las medidas se repitieron tres veces en lugares diferentes para cada superficie. La rugosidad final se obtuvo mediante la media aritmética de estas lecturas.

III

RESULTADOS Y DISCUSION

III.1- MATERIAS PRIMAS

El presente trabajo está orientado a sintetizar sistemas con aplicación directa en el sector industrial. Por tal motivo, para llevarlo a cabo se seleccionaron reactivos de amplia disponibilidad en el ámbito de la industria, en particular para el caso del poliol y los diisocianatos. En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización de los principales reactivos empleados en ésta tesis (poli(propilenglicol) y diisocianatos). El estudio exhaustivo de los mismos, además de ser de utilidad para evaluar la calidad de las materias primas, permitirá realizar una adecuada interpretación de los resultados obtenidos de la caracterización de los prepolímeros, polímeros poliuretánicos y de los sistemas preparados a partir de éstos. Datos adicionales sobre la caracterización de los reactivos utilizados se presentan en el Apéndice I.

III.1.1- PPG1000

III.1.1.1- Número de hidroxilo (N° OH)

El N° OH del poliol fue determinado conforme a lo descrito anteriormente. El valor obtenido fue de $101,1 \pm 0,2$ y corresponde al promedio de cuatro determinaciones realizadas por duplicado. Este, aunque no es igual, es similar al declarado por el fabricante (105-115) el cual está en acuerdo con un poliol de peso molecular 1000 y funcionalidad 2 (Ecuación 1, Sección II.1.2); e.g., $e.g.,_{poliol} = 500: N^{\circ} OH = 112,2$). El $N^{\circ} OH_{exp}$ se utilizó para realizar los cálculos estequiométricos para la síntesis de los poliuretanos preparados en este trabajo.

III.1.1.2- Cromatografía de permeación en geles (GPC)

En la Figura III.1.1.2 se presenta el cromatograma de permeación en geles del PPG1000. A partir de éste fue posible determinar el peso molecular en número $M_n=880$, y el peso molecular en masa $M_w=1092$ ($M_w/M_n= 1,2$). Este resultado concuerda con lo declarado por el fabricante (peso molecular nominal 1000). Si se realiza el cálculo del N° OH según la Ecuación 1 de la Sección II.1.2, empleando los valores de los pesos moleculares obtenidos experimentalmente, se obtiene que este parámetro se encuentra en un rango de 102,7–127,5 (considerando funcionalidad 2). Si bien el rango obtenido es mayor al informado por el fabricante, su cota inferior está en acuerdo con el $N^{\circ} OH_{exp}$ presentado anteriormente, confirmando de esta manera el peso molecular (1000) y funcionalidad (2) de este producto.

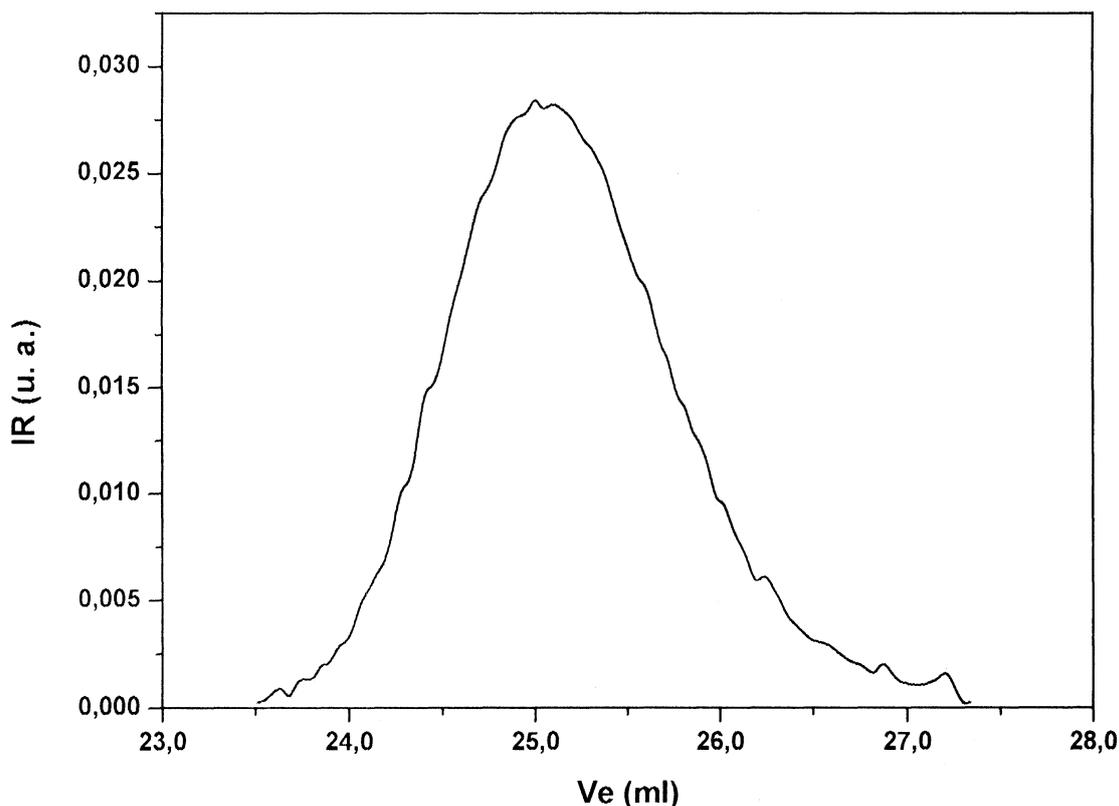


Figura III.1.1.2.- Cromatograma de permeación en geles de PPG1000.

III.1.1.3- Análisis espectroscópico: FTIR, $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$

El espectro de FTIR del PPG1000 se presenta en la Figura III.1.1.3.1. Las principales bandas de absorción para este compuesto se detallan en la Tabla III.1.1.3.1, donde se destacan la señal ubicada a 3473 cm^{-1} perteneciente a los grupos OH terminales, y la banda localizada a 1110 cm^{-1} característica del modo de deformación del grupo C-O-C en los éteres.

Tabla III.1.1.3.1- Principales bandas de absorción en la región infrarroja de PPG1000

Número de ondas (cm^{-1})	Grupo funcional	Modo vibracional
3473	OH	$\nu\text{O-H}$
3000 - 2800	CH	$\nu\text{C-H}$
1456	CH (metilénicos, metílicos)	δCH_2 (simétrica) δCH_3 (antisimétrica)
1373	CH_3	δCH_3 (simétrica)
1110	C-O-C	δCOC (antisimétrica)

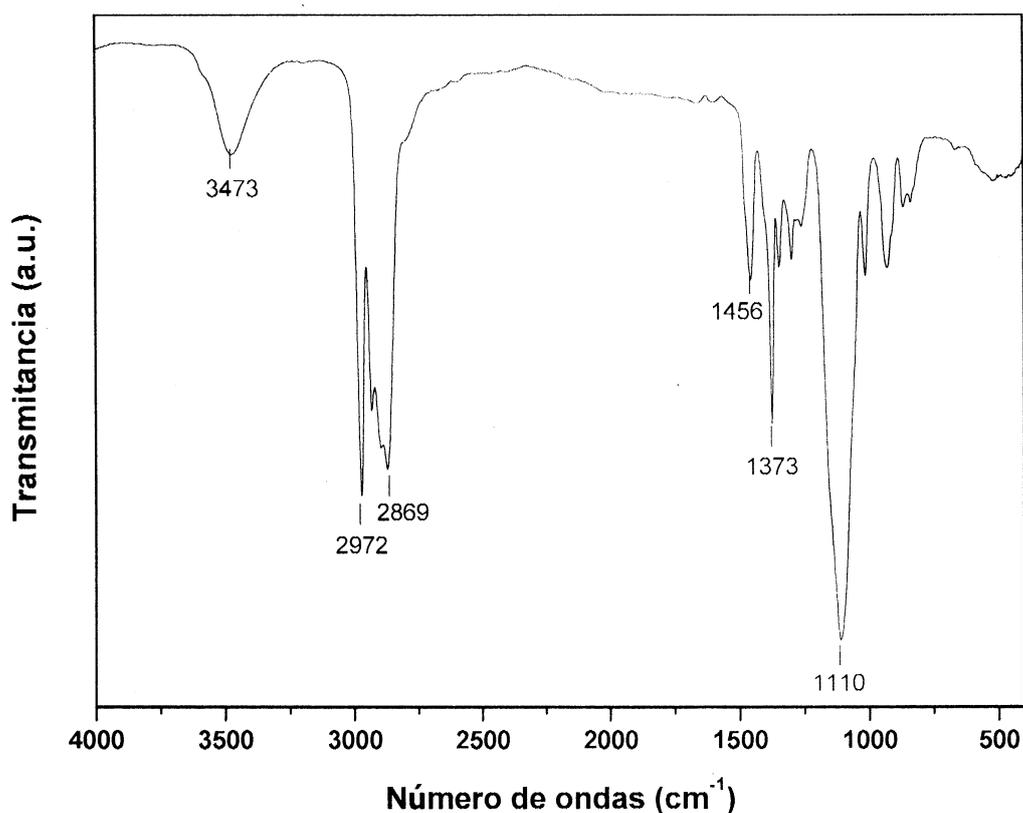


Figura III.1.1.3.1.- Espectro FTIR de PPG1000.

Los espectros ¹H-NMR y ¹³C-NMR se muestran en las Figuras III.1.1.3.2 y III.1.1.3.3, respectivamente. En estos, las señales pertenecientes a los grupos metino (CH) y metileno (CH₂) unidos a los grupos OH terminales, aparecen en el espectro ¹H-NMR a 4.02 -3.56 ppm (H_d, H_e) y a 65.78 ppm (C_d) y 67.46 ppm (C_e) en el espectro ¹³C-NMR, así como también la señal del protón perteneciente a los grupos OH (2.42 ppm, H_f). La asignación detallada de las señales observadas en los espectros de muestra en la Tabla III.1.1.3.2 ^[71]. Estas observaciones pueden ser confirmadas mediante el espectro HSQC-NMR que se presenta en el Apéndice I.

Tanto el espectro FTIR como los espectros NMR están en acuerdo con la estructura de poli(propilenglicol) de este reactivo.

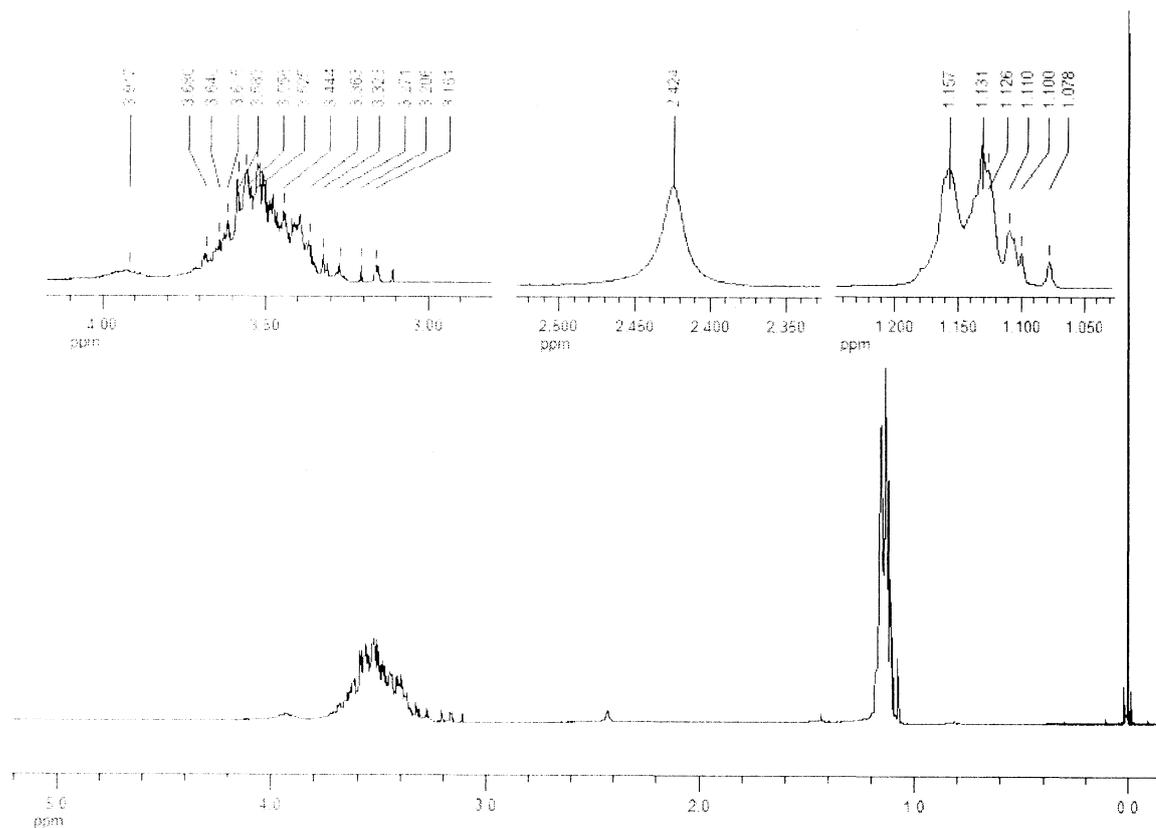


Figura III.1.1.3.2.- Espectro $^1\text{H-NMR}$ de PPG1000.

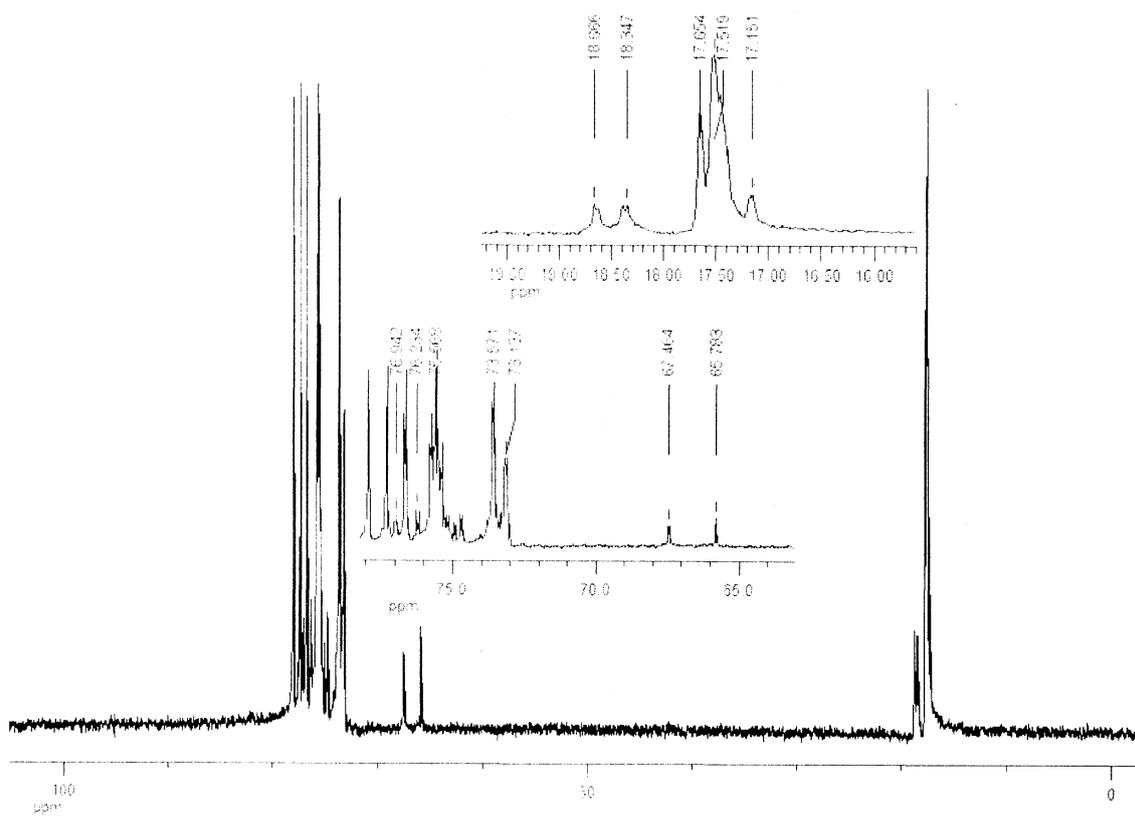


Figura III.1.1.3.3.- Espectro $^{13}\text{C-NMR}$ de PPG1000.

Tabla III.1.1.3.2.- Asignaciones de las señales de los espectros ^1H - y ^{13}C -NMR de PPG1000

$\text{HO}-\overset{\text{a}'}{\underset{\text{f}}{\text{C}}}\text{H}-\overset{\text{d}}{\underset{\text{c}'}{\text{C}}}\text{H}_2\left(\text{O}-\overset{\text{a}}{\underset{\text{b}}{\text{C}}}\text{H}-\overset{\text{c}}{\underset{\text{c}'}{\text{C}}}\text{H}_2\right)_n\text{O}-\overset{\text{a}'}{\underset{\text{b}'}{\text{C}}}\text{H}-\overset{\text{c}}{\underset{\text{e}}{\text{C}}}\text{H}_2-\text{OH}$			
Tipo de H	δ (ppm)	Tipo de C	δ (ppm)
$\text{H}_a, \text{H}_a', \text{H}_a''$	1,20 – 1,05	$\text{C}_a, \text{C}_a', \text{C}_a''$	19 – 16
$\text{H}_b, \text{H}_b', \text{H}_c, \text{H}_c'$	3,56 – 3,02	$\text{C}_b, \text{C}_b', \text{C}_c, \text{C}_c'$	77 – 72
H_d	4,02 – 3,56	C_d	65,78
H_e	4,02 – 3,56	C_e	67,46
H_f	2,42		

III.1.2- Diisocianatos

III.1.2.1- Determinación del contenido de grupos isocianato (% NCO)

Los valores de %NCO determinados para los distintos diisocianatos empleados en este trabajo se presentan en la Tabla III.1.2.1. Como puede observarse, los valores experimentales están por debajo de los valores teóricos, posiblemente debido a la formación de productos provenientes de la hidrólisis de estos reactivos con la humedad ambiente (formación de ácido carbámico, descomposición a amina y posterior formación de enlaces urea), presentando alrededor de un 95 a 98 % de actividad. Para realizar los cálculos estequiométricos para la síntesis de los poliuretanos, se utilizaron los %NCO obtenidos experimentalmente.

Tabla III.1.2.1- Valores teóricos y experimentales del %NCO de los diisocianatos.

Diisocianato	%NCO _{teó}	%NCO _{exp}	$(\text{NCO}_{\text{exp}}/\text{NCO}_{\text{teó}})\times 100$
IPDI	37,79	36,2 ± 0,2	95,8
TMXDI	34,43	33,6 ± 0,2	97,7
H12MDI	32,06	30,8 ± 0,2	96,0

%NCO_{teó}: valor teórico; %NCO_{exp}: valor experimental

III.1.2.2- Análisis espectroscópico: FTIR, ^1H -NMR y ^{13}C -NMR

III.1.2.2.1- Diisocianato de isoforona (IPDI)

Los espectros FTIR, ^1H -NMR y ^{13}C -NMR se presentan en las Figuras III.1.2.2.1.1, III.1.2.2.1.2 y III.1.2.2.1.3 respectivamente. Todos los grupos característicos del IPDI

aparecen claramente en su espectro FTIR (ver Tabla III.1.2.2.1.1). Es importante destacar la banda localizada en 1695 cm^{-1} , la cual indica la presencia de grupos carbonilos pertenecientes a enlaces urea o biuret provenientes de la hidrólisis de este reactivo ¹⁷²¹, lo cual explica el valor de $\%NCO_{exp}$ presentado en la sección anterior.

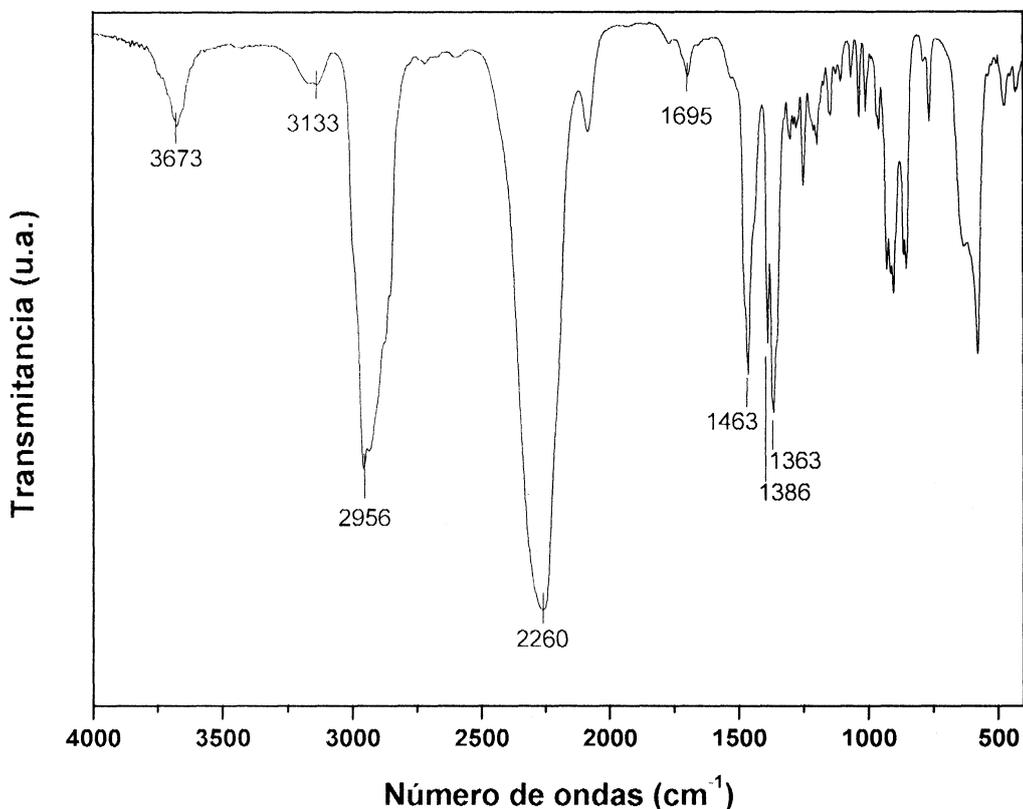


Figura III.1.2.2.1.1- Espectro FTIR de IPDI.

Tabla III.1.2.2.1.1- Principales bandas de absorción en la región infrarroja de IPDI.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional
3673		banda de combinación
3133	CH	vC-H (cicloalcanos)
2956	CH	vC-H
2260	NCO	vC=O
1463	CH ₂	δCH ₂ (deformación angular (<i>scissoring</i>))
1386, 1363	CH ₃	δCH ₃ (deformación angular (<i>bending</i>) simétrica, geminales)

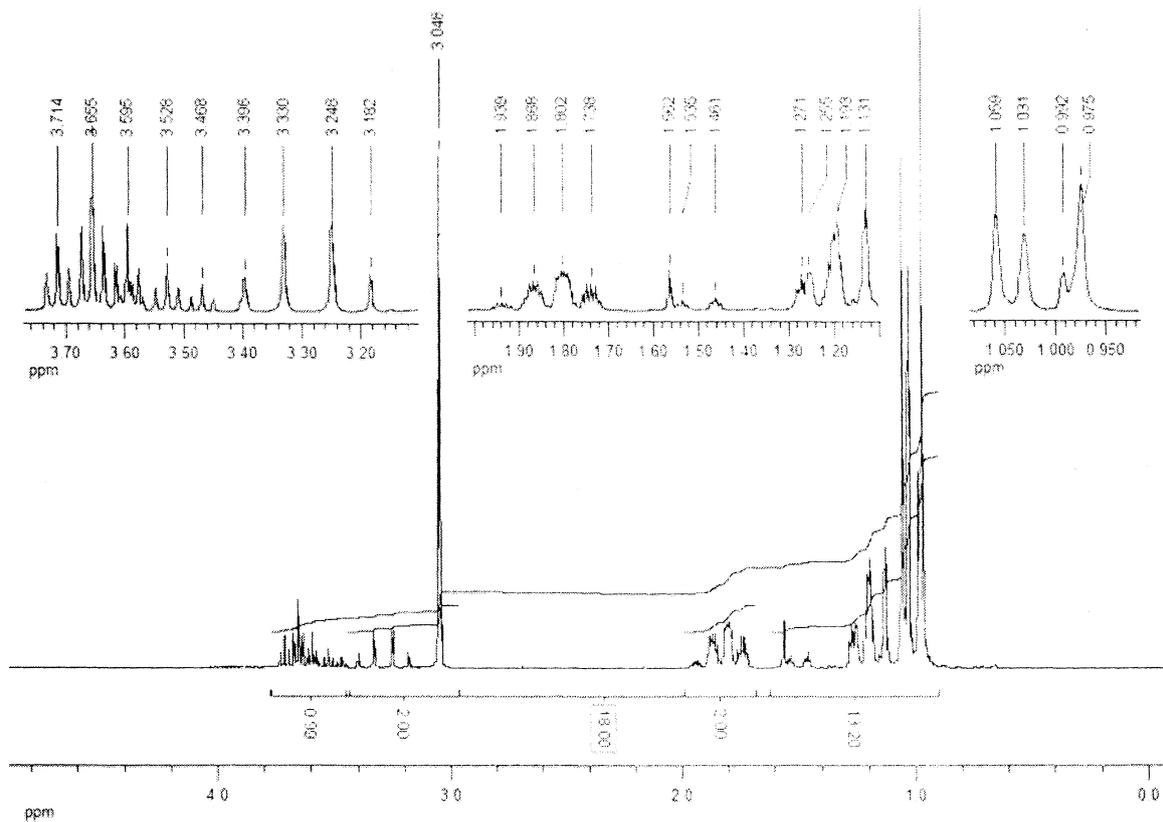


Figura III.1.2.2.1.2- Espectro $^1\text{H-NMR}$ de IPDI.

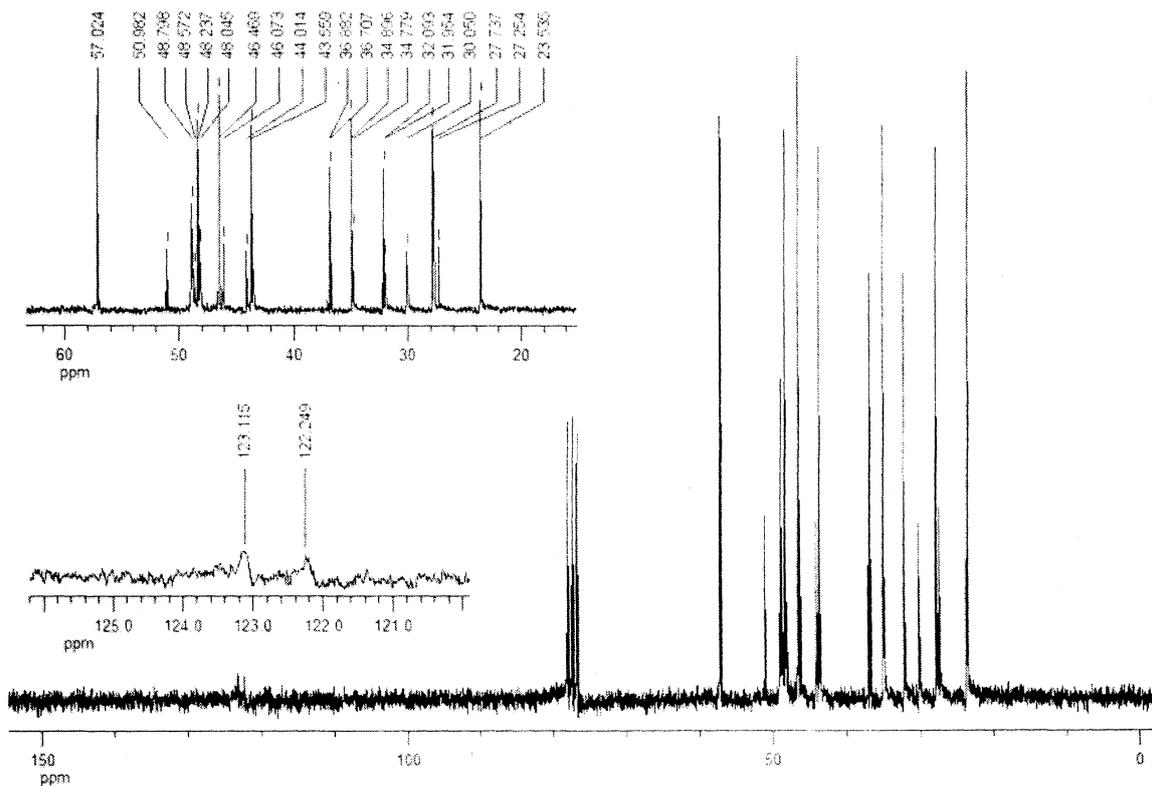
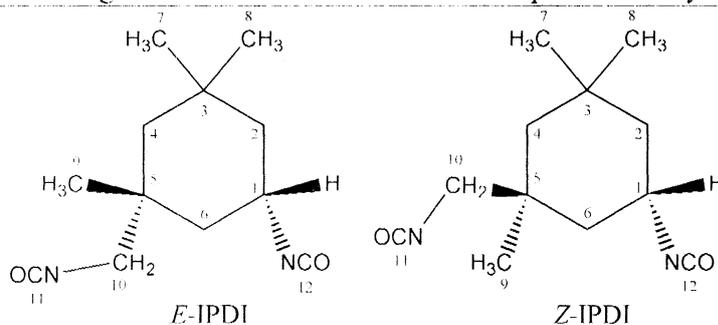


Figura III.1.2.2.1.3- Espectro $^{13}\text{C-NMR}$ de IPDI.

Tabla III.1.2.2.1.2- Asignaciones de las señales de los espectros ^1H - y ^{13}C -NMR de IPDI.



Tipo de H	δ (ppm)		Tipo de C	δ (ppm)	
	Z-	E-		Z-	E-
H ₁	3,66 (<i>tt</i>)	3,53 (<i>tt</i>)	C ₁	48,79	48,57
H _{2e}	1,87 (<i>dm</i>)	1,80 (<i>dm</i>)	C ₂	48,23	48,04
H _{6e}	1,74 (<i>dm</i>)	1,94 (<i>dm</i>)	C ₃	32,09	31,95
H _{2a} H ₄ H ₅	0,9 – 1,6		C ₄	46,46	46,07
H _{6a} H ₇ H ₈ H ₉			C ₅	36,88	36,70
H ₁₀	3,05 (<i>s</i>)	3,21 (<i>d</i>)	C ₆	43,55	44,01
		3,36 (<i>d</i>)	C ₇	27,71	27,19
			C ₈	34,77	34,89
			C ₉	23,53	30,05
			C ₁₀	57,02	50,98
			C ₁₁	122,24	
			C ₁₂	123,11	

a: axial ; *e*: ecuatorial

Por el contrario, sus espectros NMR no son fáciles de interpretar debido a la presencia de los dos isómeros que componen a este reactivo (*E*-IPDI y *Z*-IPDI). Esto no permite realizar una asignación detallada de todas las señales presentes en el espectro ^1H -NMR. No obstante, en base a la bibliografía, se pudieron asignar las siguientes señales: 3,66 ppm (*tt*, H₁, 1H) del isómero *Z*-; 3,53 ppm (*tt*, H₁, 1H) del isómero *E*-; 1,87 ppm (*dm*, H_{2e}, 1H) del isómero *E*-, y 1,80 (*dm*, H_{2e}, 1H) del isómero *Z*-^[73, 74, 75]. Por la relación entre las integrales de las señales, los isómeros están presentes en una proporción aproximada de 75/25 (*Z*-/*E*-) en acuerdo con la composición declarada por el fabricante. Las integrales globales muestran valores en acuerdo con la estructura de este reactivo. El espectro ^{13}C -NMR permite una mejor asignación de los picos observados en acuerdo con la información descrita en la bibliografía, además de mostrar la presencia de las señales correspondientes a los carbonos que forman los grupos NCO (ver Tabla III.1.2.2.1.2) ^[Prabakar?].

III.1.2.2.2- Diisocianato de tetrametilenxilileno (TMXDI)

En el espectro FTIR de este reactivo (Figura III.1.2.2.2.1. Tabla III.1.2.2.2.1), además de la señal correspondiente al grupo NCO, pueden observarse las bandas características de los grupos metilos y del anillo aromático meta-disustituido.

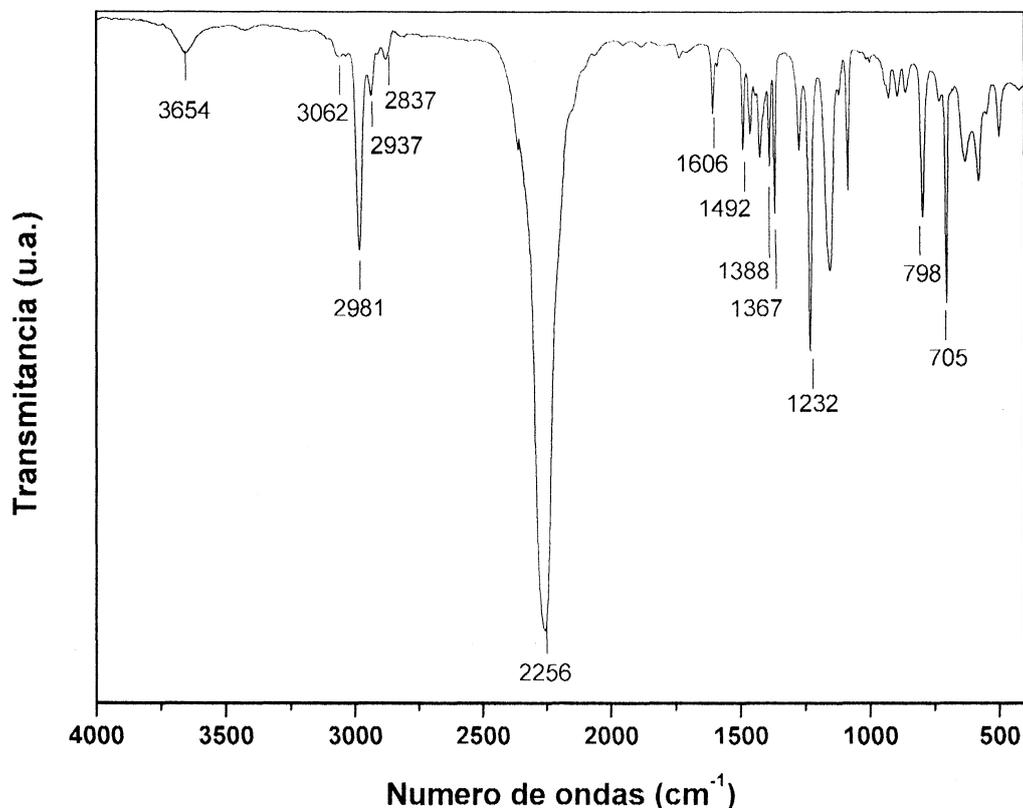


Figura III.1.2.2.2.1- Espectro FTIR de TMXDI.

Tabla III.1.2.2.2.1- Principales bandas de absorción en la región infrarroja de TMXDI.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional
3654		banda de combinación
3062	CH	vC-H (aromáticos)
2981 - 2937 - 2937	CH	vC-H (alifáticos)
2256	NCO	vC=O
1606 , 1492	C=C	vC=C (anillo aromático)
1388 , 1367	CH ₃	δCH ₃ (simétrica, gem-CH ₃)
1232	CH	δCH (<i>bending</i> en el plano, aromáticos)
798 , 705	CH	δCH (<i>bending</i> fuera del plano, aromáticos, metadisustituidos)

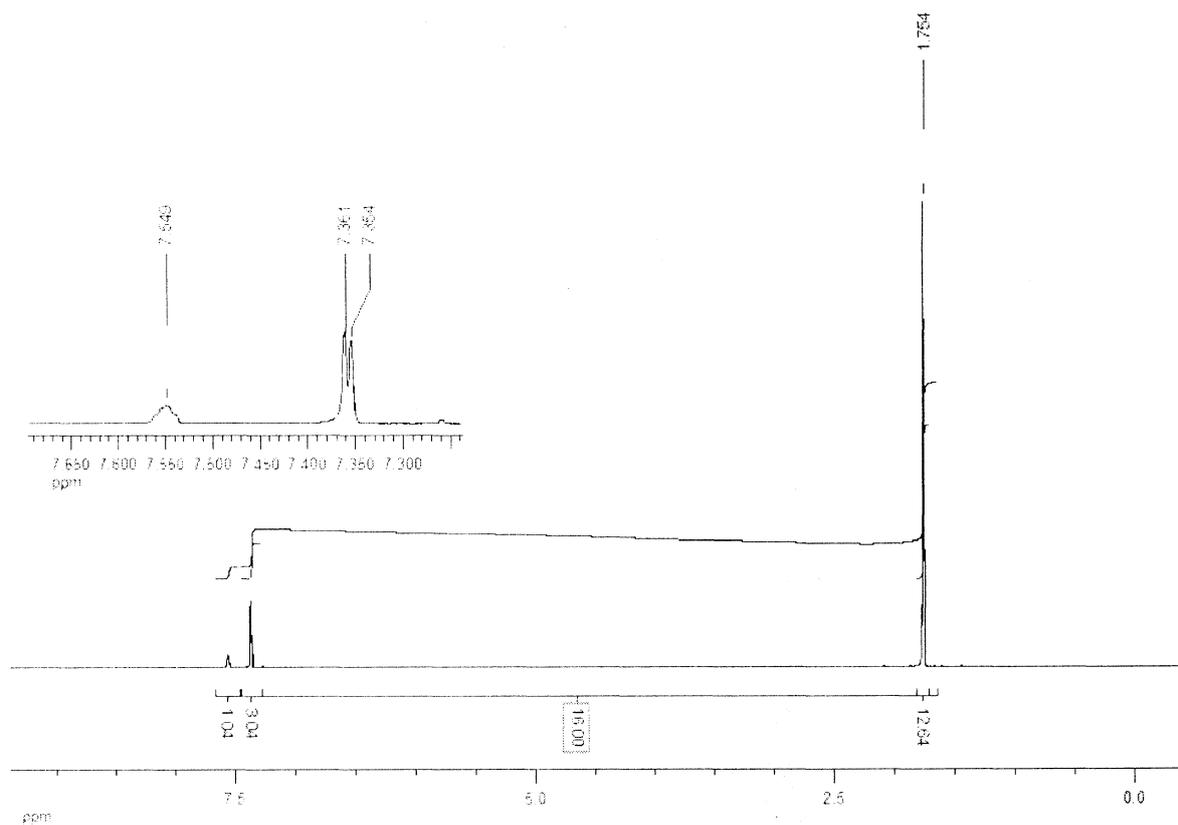


Figura III.1.2.2.2.- Espectro ¹H-NMR de TMXDI.

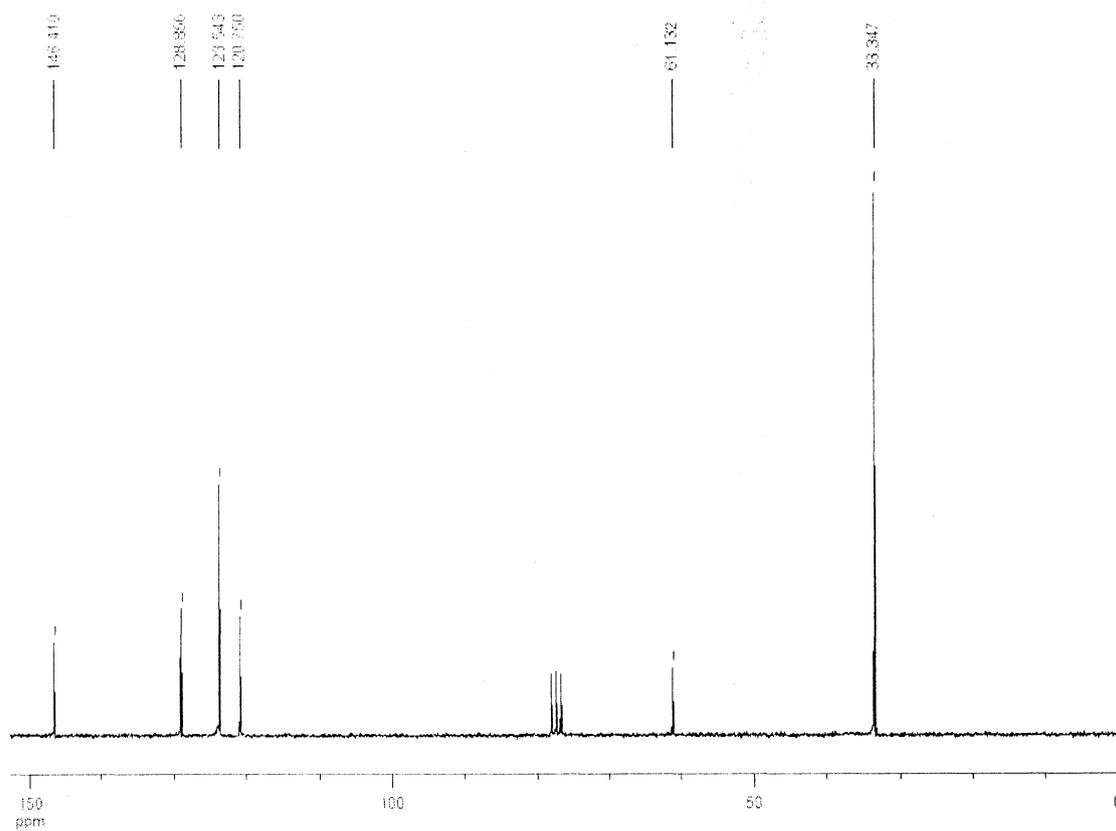


Figura III.1.2.2.2.3.- Espectro ¹³C-NMR de TMXDI.

El espectro $^1\text{H-NMR}$ de TMXDI (Figura III.1.2.2.2.2) confirma la presencia de un anillo aromático meta-disustituido, lo cual puede comprobarse mediante la relación entre las integrales de las señales ubicadas a 7.35-7.37 ppm (H_5 e H_6 : 3H) y 7.54 ppm (H_4 : 1H) (relación 3:1). Las señales correspondientes al grupo NCO (C_7) se aprecian claramente en el espectro $^{13}\text{C-NMR}$ (Figura 3.1.2.2.2.3). Las asignaciones completas correspondientes a estos espectros se presentan en la Tabla III.1.2.2.2.2 [Durieu tesis]. Toda la información espectral presentada está en acuerdo con la estructura de este reactivo.

Tabla 3.1.2.2.2.- Asignaciones de picos observados en los espectros $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$ de TMXDI.

Tipo de H	δ (ppm)	Tipo de C	δ (ppm)
H_1	1,75 (<i>s</i>)	C_1	33.34
H_4	7,54 (<i>d</i>)	C_2	61.13
H_5 H_6	7,35 – 7,37	C_3	146.41
		C_4, C_5	123.54
		C_6	128.85
		C_7	120.75

III.1.2.2.3- Diisocianato de 4,4'-diciclohexilmetileno (H12MDI)

Las bandas que presenta el espectro FTIR de este reactivo (Figura III.1.2.2.3.1, Tabla III.1.2.2.3.1) están en acuerdo con los datos hallados en la bibliografía. Además de las señales características de H12MDI, el espectro FTIR exhibe la banda perteneciente a los productos de hidrólisis.

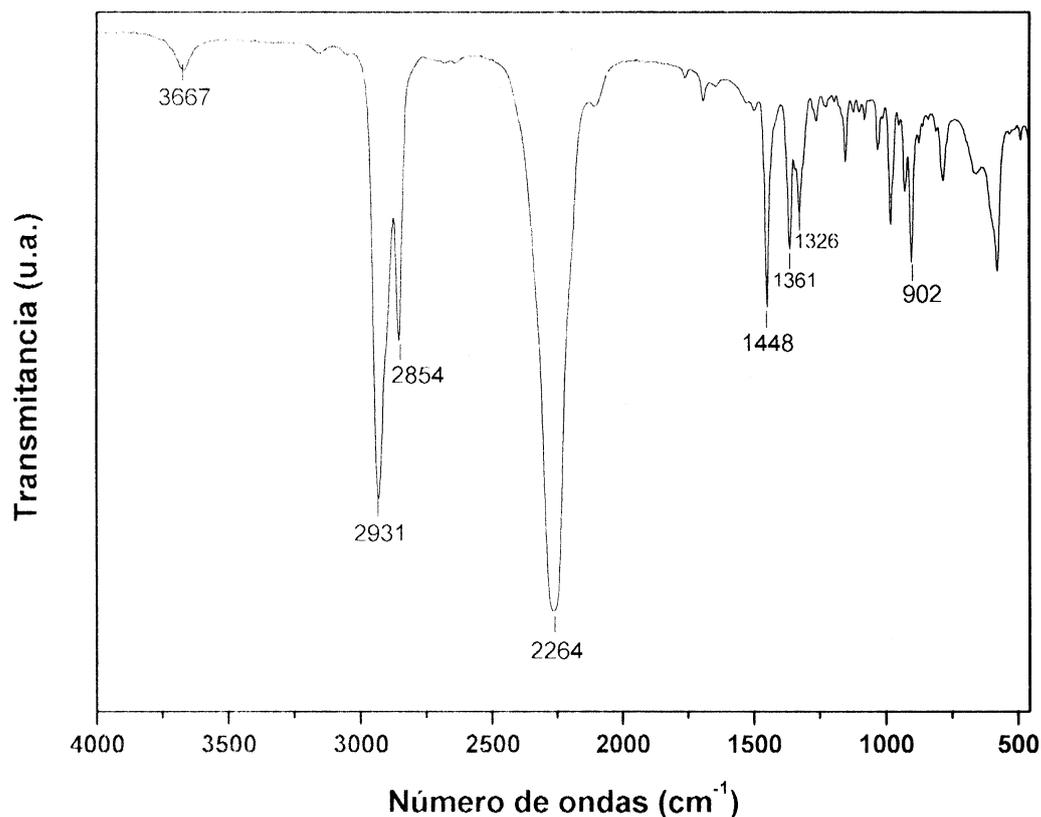


Figura III.1.2.2.3.1.- Espectro FTIR de H12MDI.

Tabla III.1.2.2.3.1.- Principales bandas de absorción en la región infrarroja de H12MDI.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional
3667		Sobretono o banda de combinación
2931	CH	vC-H (cicloalcanos)
2854	CH	vC-H
2264	NCO	vC=O
1448	CH ₂	δCH ₂ (scissoring cicloalcanos)
1361		
1326		
902		

Como en el caso del IPDI, los espectros ¹H-NMR y ¹³C-NMR (figuras III.1.2.2.3.2 y III.1.2.2.3.3, respectivamente) fueron de difícil interpretación, en particular para el espectro ¹H-NMR, debido a los diferentes isómeros conformacionales y de posición que suelen componer a este reactivo. No obstante, las señales obtenidas están en acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía. Las asignaciones de dichas señales se presentan en la tabla III.1.2.2.3.2.

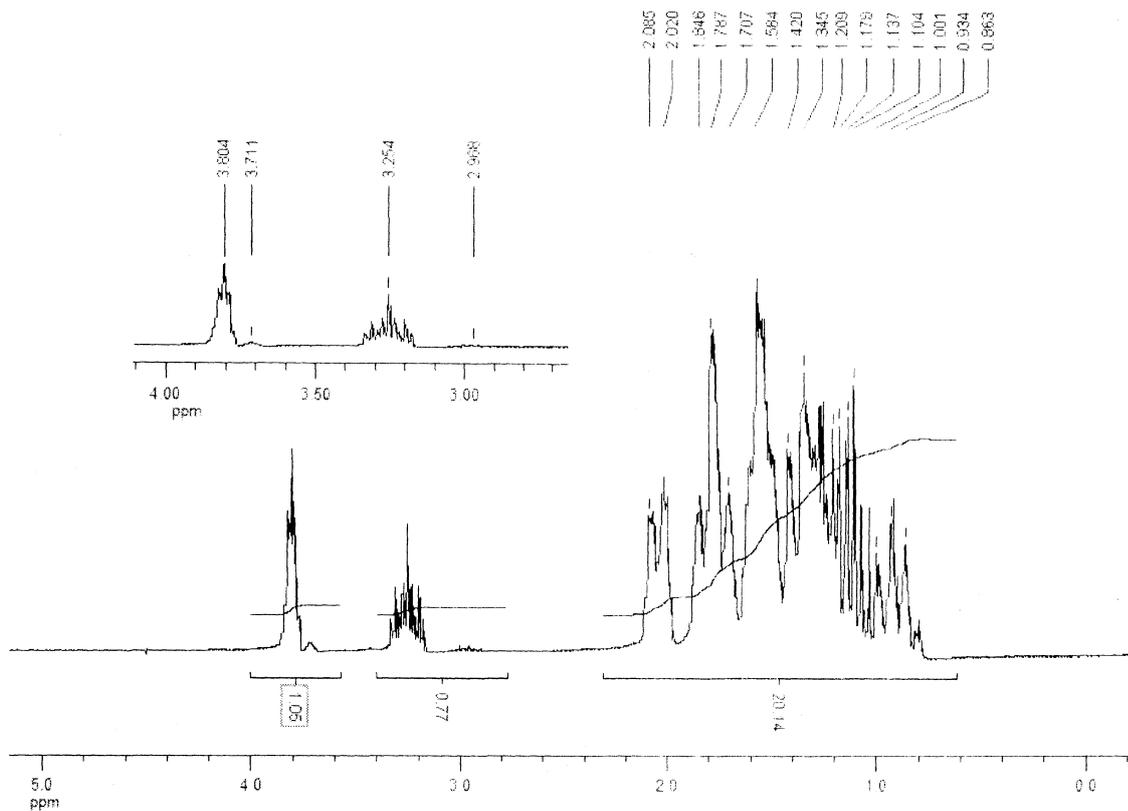


Figura III.1.2.2.3.2.- Espectro ^1H -NMR de H12MDI.

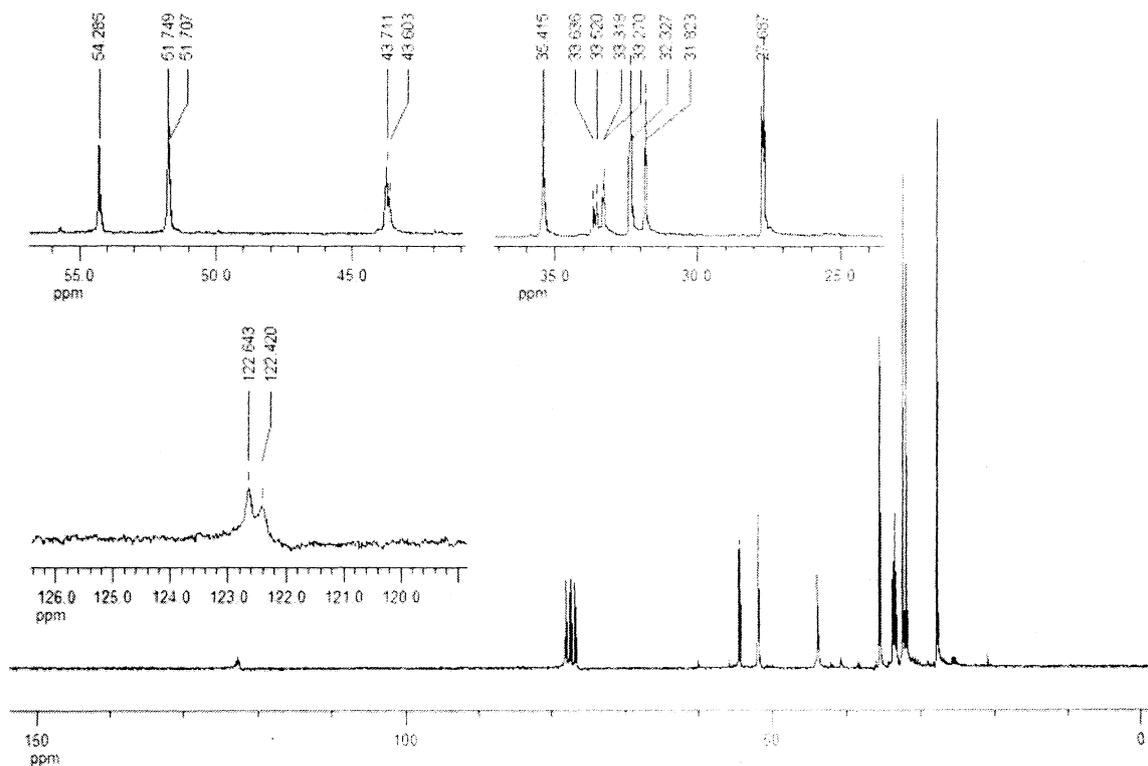


Figura III.1.2.2.3.3.- Espectro ^{13}C -NMR de H12MDI.

En el espectro ^{13}C -NMR, los picos correspondientes a los grupos metínicos aparecen como señales desdobladas en las regiones de 51 y 54 ppm, y entre 32 y 34 ppm, donde las de desplazamiento químico más alto corresponden a los grupos metínicos unidos directamente al grupo NCO (C_2). Las señales de los C de grupos metilénicos pertenecientes al anillo aparecen alrededor de 27, 31, 32 y 35 ppm, mientras que el grupo metilénico que une ambos ciclohexanos aparece como una señal alrededor de 43 ppm. La señal del carbono perteneciente al grupo NCO aparece alrededor de 122 ppm. Considerando la existencia de los isómeros conformacionales en H12MDI, es razonable atribuir los desdoblamientos a la presencia de dichas estructuras ^[76, Durrieu thesis]. En base a espectros HETCOR-NMR, se sabe que las señales en el espectro ^1H -NMR en la región entre 3,0 y 4,0 ppm son hidrógenos ligados a C_2 (considerándose la presencia de los isómeros antes descriptos), mientras que los multipletes presentes en la región 0.8 a 2.1 ppm corresponden a los H ligados a C_3 , C_4 , C_5 y C_6 . ^[Delpec thesis]

Tabla III.1.2.2.3.2.- Asignaciones de picos observados en los espectros ^1H -NMR y ^{13}C -NMR de H12MDI.

Tipo de H	δ (ppm)	Tipo de C	δ (ppm)
H_2	3 – 4	C_1	122,64 / 122,42
$\text{H}_3 / \text{H}_4 / \text{H}_5 / \text{H}_6$	0.8 – 2,1	C_2	51,74 / 54,28
		C_3 / C_4	27,68 / 31,82 / 32,32 / 35,41
		C_5	33,63 / 33,27
		C_6	43,6

III.2- POLIURETANOS

III.2.1- Seguimiento de la síntesis de los prepolímeros poliuretánicos mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (ATR-FTIR)

Los espectros obtenidos para muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción durante la síntesis en masa de prepolímero poliuretánico para el sistema compuesto por IPDI-PPG1000-DMPA-HEMA se presentan en la Figura III.2.1.1. En la misma puede observarse la disminución de la absorbancia de la banda ubicada a 2260 cm^{-1} que corresponde al

estiramiento del grupo NCO y el aumento de la absorbancia de la banda a 1709 cm^{-1} perteneciente al C=O del grupo uretano en formación a medida que progresa la reacción. Por otra parte, el conjunto de picos ubicados entre 3080 cm^{-1} y 2522 cm^{-1} , correspondientes a las contribuciones de los estiramientos de los grupos CH, permanecen prácticamente constantes, lo cual permite tomarlos como representativos de toda la muestra. El hecho de calcular la razón entre las áreas A (señal entre 3080 y 2522 cm^{-1}) y B (señal entre 2477 y 2126 cm^{-1}) para realizar los cálculos de concentración permite independizarse del tamaño de muestra para realizar el espectro. Espectros similares fueron obtenidos para los sistemas TMXDI-PPG1000-DMPA-HEMA y H12MDI-PPG1000-DMPA-HEMA.

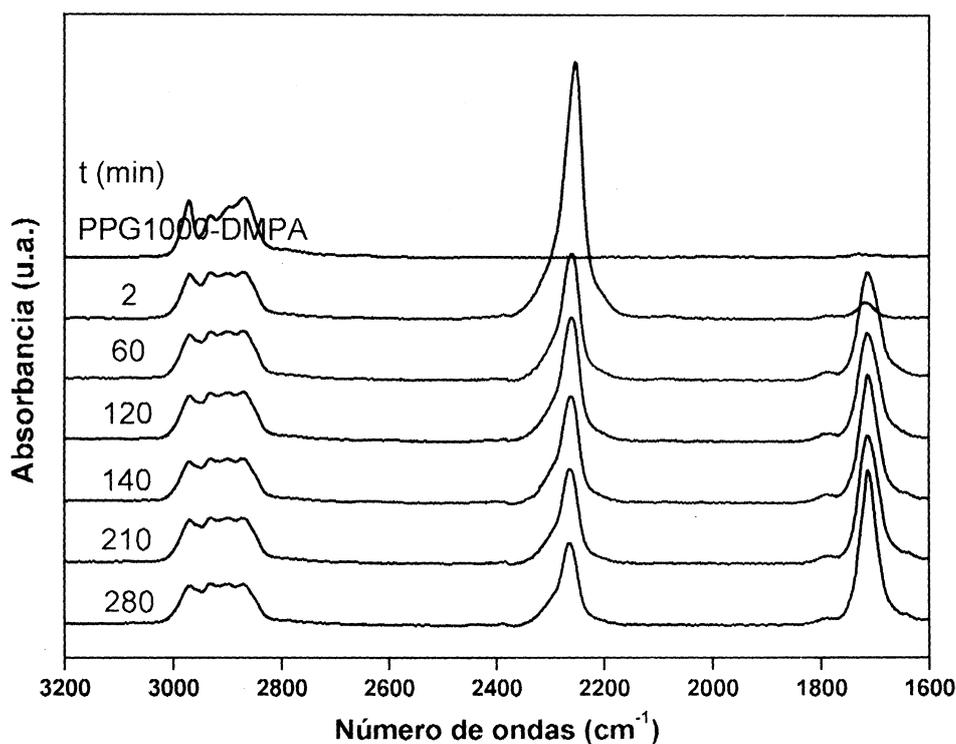


Figura III.2.1.1- Espectros ATR-FTIR a diferentes tiempos de reacción para el sistema IPDI-PPG1000-DMPA-HEMA.

De la integración de los espectros tomados a diferentes tiempos de reacción para los distintos sistemas y el cálculo de la concentración a través de las respectivas curvas de calibración (Apéndice II), se obtuvo la variación porcentual del contenido de grupos isocianato con el tiempo. Los resultados para los sistemas IPDI-PPG1000-DMPA-HEMA, TMXDI-PPG1000-DMPA-HEMA y H12MDI-PPG1000-DMPA-HEMA se muestran en las Figuras III.2.1.2, III.2.1.3 y III.2.1.4, respectivamente. La flecha en las figuras indica el momento al cual se realizó la adición de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA).

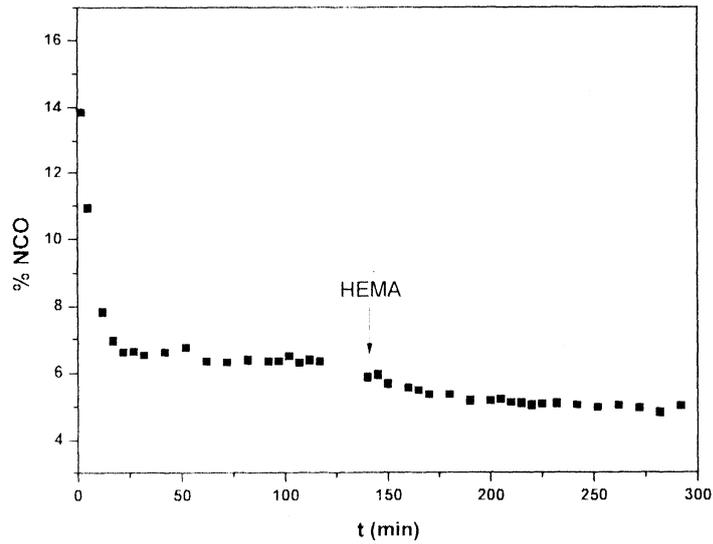


Figura III.2.1.2- Contenido % NCO vs tiempo para el sistema basado en IPDI.

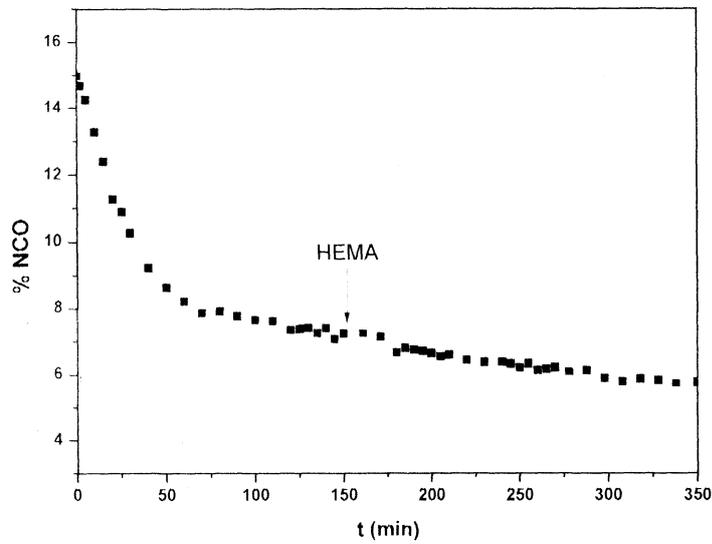


Figura III.2.1.3.- Contenido % NCO vs tiempo para el sistema basado en TMXDI.

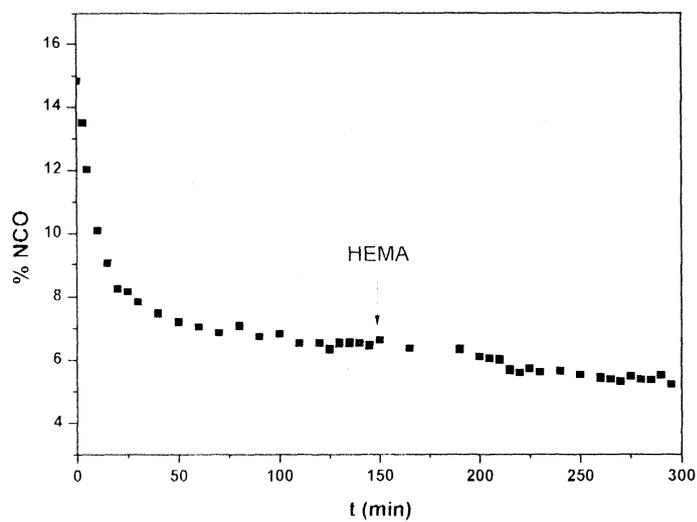


Figura III.2.1.4- Contenido % NCO vs tiempo para el sistema basado en H12MDI.

En los gráficos puede observarse que la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos y los grupos OH (pertenecientes al PPG1000 y el DMPA) se ha completado luego de 25 minutos para el sistema conteniendo IPDI y después de los 60 minutos para el sistema H12MDI, pero que esta se extiende hasta alrededor de los 90 minutos para el sistema formado por TMXDI. De la misma manera, para la reacción entre los grupos “NCO libres” de la reacción anterior con los grupos OH del HEMA, el menor tiempo de reacción corresponde al sistema formado por IPDI, mientras que el mayor tiempo de reacción lo produce el sistema conteniendo TMXDI. Tomando como tiempo inicial para esta etapa el minuto 150 de reacción, la reacción se completa para el sistema IPDI alrededor de 70 minutos después del agregado del reactivo (220 min totales), 100 minutos después para el sistema H12MDI (250 min totales), y alrededor de 150 min después (300 min totales) para el sistema conteniendo TMXDI.

En cada caso se tomó como tiempo final de cada etapa al tiempo al cual se alcanzó el valor teórico de %NCO calculado en base a las formulaciones empleadas en este trabajo, y determinados por ATR-FTIR y titulación. Estos pueden observarse en la Tabla III.2.1.1 (el rango de %NCO teórico se debe a que se utiliza acetona durante la síntesis del prepolímero, por lo cual el valor porcentual de grupos isocianato depende de la cantidad de este solvente presente en la síntesis, la cual puede variar debido a las temperatura a la que esta se realiza).

Tabla III.2.1.1- Comparación de los valores de %NCO obtenidos por titulación, por IR y teóricos.

Sistema PPG1000-DMPA-IPDI-HEMA			
Tiempo (min)	% NCO		
	Teórico	ATR-FTIR	titulométrico
120 (antes HEMA)	6,5-7,1	6,3	6,5±0,2
290 (después HEMA)	4,9-5,3	4,6	4,3±0,2
Sistema PPG1000-DMPA-TMXDI-HEMA			
Tiempo (min)	% NCO		
	Teórico	ATR-FTIR	titulométrico
120 (antes HEMA)	6,2-6,8	7,1	7,0±0,2
350 (después HEMA)	4,7-5,1	5,7	4,7±0,2
Sistema H12MDI-PPG1000-DMPA-HEMA			
Tiempo (min)	% NCO		
	Teórico	ATR-FTIR	titulométrico
120 (antes HEMA)	6,1-6,6	6,4	-
290 (después HEMA)	4,6-5,0	5,2	-

En base a estos resultados se determinó la duración de las etapas en la reacción de síntesis de los prepolímeros poliuretánicos en las condiciones descritas en la sección experimental. De esta manera, durante la síntesis pueden distinguirse cuatro etapas principales:

- 1) formación de la mezcla de PPG1000 – DMPA;
- 2) agregado del diisocianato: reacción entre $0 \leq t < 140$ min;
- 3) agregado de HEMA en acetona, dejando reaccionar hasta llegar al %NCO requerido para realizar la dispersión: reacción entre $140 \leq t < 290$ min; y
- 4) neutralización de los grupos carboxílicos con TEA en acetona ($t > 280$ min) hasta realizar la dispersión.

La Figura III.2.1.5 muestra la evolución del contenido de grupos NCO durante los primeros 90 minutos de reacción para los tres sistemas en estudio, los cuales se comportan en acuerdo con una ley de velocidad de segundo orden característica de estas reacciones [77,78].

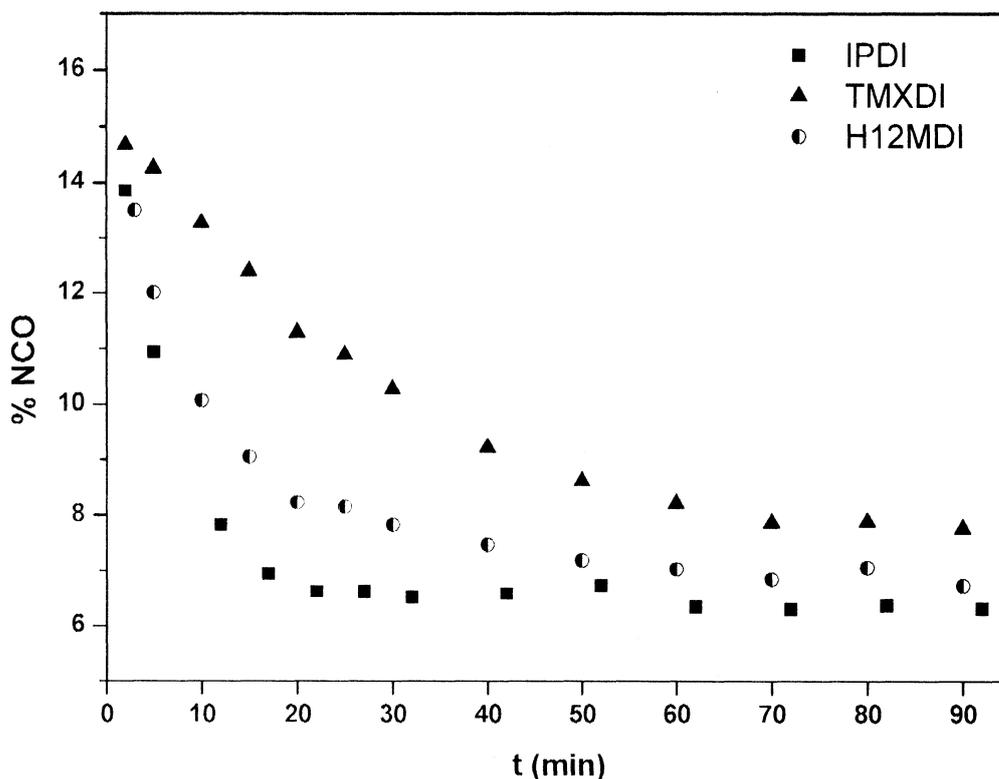


Figura III.2.1.5.- Evolución inicial del contenido de NCO durante la síntesis de los prepolímeros poliuretánicos para los distintos sistemas preparados.

El comportamiento según esta ley, para una reacción entre dos reactivos y de orden uno respecto de cada uno de ellos, y con concentraciones iniciales diferentes, puede verificarse comprobando el cumplimiento de la expresión

$$\log \left[\frac{([NCO]_0 [OH]_t)}{([OH]_0 [NCO]_t)} \right] = \frac{k ([NCO]_0 - [OH]_0)}{2,303} t \quad (13)$$

donde $[NCO]_0$ y $[NCO]_t$ corresponden a las concentraciones inicial y al tiempo t de los grupos isocianato, respectivamente y $[OH]_0$ y $[OH]_t$ corresponden a las concentraciones inicial y al tiempo t de los grupos hidroxilos, respectivamente. Según ésta, los puntos deben ajustarse a una recta de cuya pendiente puede obtenerse el valor de k , la constante de velocidad de la reacción, como puede observarse en la Figura III.1.2.6.

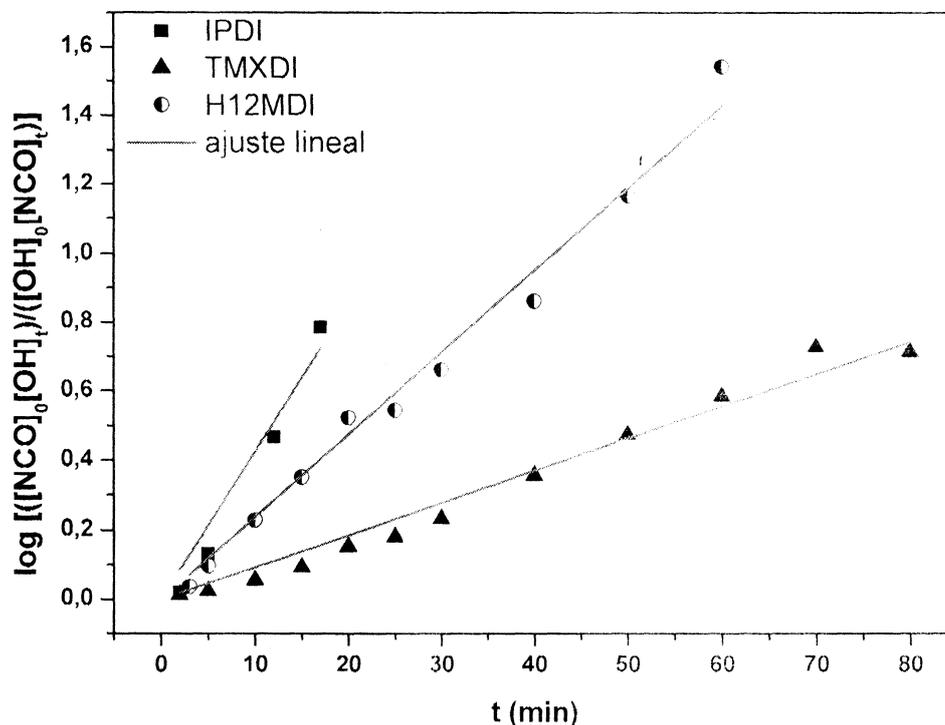


Figura III.2.1.6- Ley de segundo orden y ajuste por cuadrados mínimos para los distintos sistemas preparados.

Considerando a las diferentes clases de grupos hidroxilo presentes en la reacción (los provenientes del DMPA y del PPG1000) como equirreactivos, y que la reactividad global de los distintos tipos de grupos isocianatos es igual e independiente entre sí, el ajuste de los datos permite estimar una constante de velocidad aparente para cada sistema. Las constantes calculadas a partir de las pendientes de las curvas de regresión lineal de los datos graficados en la Figura III.1.2.6 se presentan en la Tabla III.1.2.1.

Tabla III.2.1.2- Constantes de velocidad aparente para la primera etapa de reacción de los sistemas.

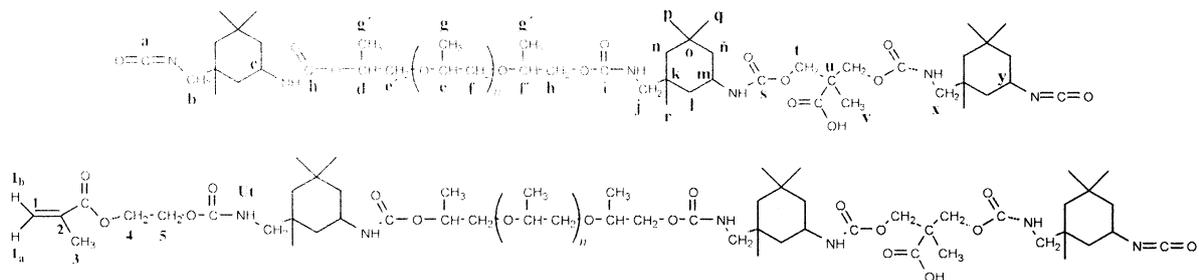
Sistema	$k_{ap} \times 10^3$ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)
IPDI	6.5
TMXDI	1.3
H12MDI	3.8

De estos resultados se desprende que de los tres diisocianatos alifáticos, el más reactivo es el IPDI mientras que el menos reactivo es el TMXDI, en las condiciones de reacción empleadas en este trabajo [79]. Esto está en acuerdo con la reactividad de los grupos NCO, donde el IPDI, con un grupo isocianato primario y otro secundario, reacciona más rápido que el H12MDI conteniendo dos grupos secundarios. Los grupos voluminosos ubicados cerca de los sitios de reacción también reducen la reactividad. Así, la reactividad de TMXDI es baja, debido al impedimento estérico causado por los grupos metilo unidos al C al cual se encuentra unido el grupo NCO (isocianato terciario). Esto reduce su reactividad frente al agua, lo cual al mismo tiempo disminuye la formación de grupos amino y compuestos biuret, lo cual está en acuerdo con el dosaje mayor de grupos NCO medido para este reactivo respecto de IPDI y H12MDI.

III.2.2- Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (^1H -RMN y ^{13}C -RMN)

Se realizaron estudios mediante espectroscopia de resonancia magnética nuclear sobre muestras de los prepolímeros tomadas al final de la segunda etapa y al final de la tercer etapa (antes y después del agregado de HEMA), y de los polímeros poliuretánicos, con el objeto de corroborar la estructura de los sistemas preparados. En general, los espectros correspondientes a los prepolímeros poliuretánicos antes del agregado del HEMA (PP_I, PP_T y PP_H), además de las señales características de los reactivos que los conforman (diisocianato, PPG1000, DMPA), presentan nuevas señales correspondientes a los enlaces uretano en formación como también se observan corrimientos de las señales pertenecientes a los grupos cercanos a estas posiciones respecto de los desplazamientos químicos registrados en los reactivos puros.

En la figura III.2.2.1 se presentan los espectros ^1H -NMR correspondientes al sistema IPDI-PG1000-DMPA-HEMA (PP_I y PP-H_I) y en el esquema III.2.2.1 se muestran las estructuras modelo con las correspondientes asignaciones de las señales observadas en los espectros.



Esquema III.2.2.1- Estructuras modelo de los prepolímeros obtenidos con IPDI.

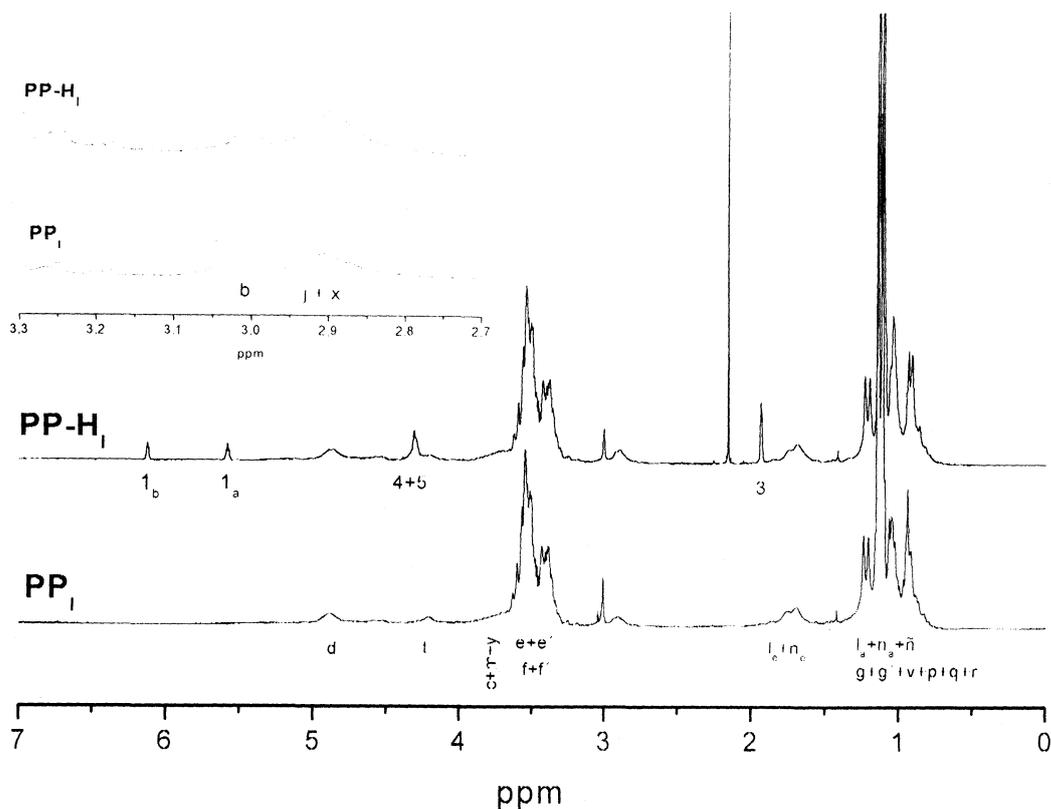


Figura III.2.2.1- $^1\text{H-NMR}$ del prepolímero poliuretánico en base a IPDI antes (PP_I) y después (PP-H_I) del agregado de HEMA.

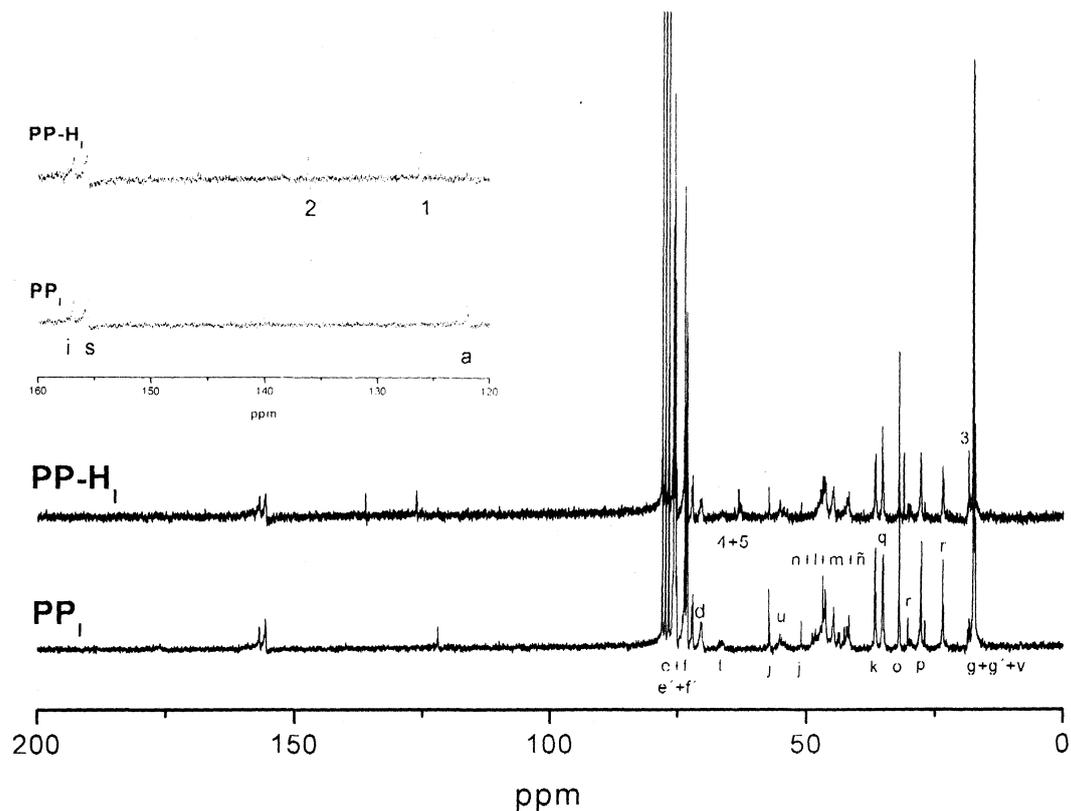


Figura III.2.2.2- $^{13}\text{C-NMR}$ del prepolímero poliuretánico en base a IPDI antes (PP_I) y después (PP-H_I) del agregado de HEMA.

Antes del agregado de HEMA se distingue la señal ubicada a 3,04 ppm correspondiente al grupo metileno del IPDI sin reaccionar (isómero *Z*-), como también las señales a 3,00 ppm, asignada al grupo metileno del derivado monouretano secundario del IPDI (b, esquema III.2.2.1), y el conjunto de señales ubicado entre 2.7 y 3.0 ppm, asignado al solapamiento de las señales del grupo metileno del derivado monouretano primario de IPDI (x, esquema III.2.2.1) con la señal del derivado diuretano del IPDI (j, esquema III.2.2.1) [Prabakar, Ono, Wang]. Estas pueden observarse claramente en la región aumentada del espectro. Por otra parte, también se detecta a 4.8 ppm la presencia de una señal débil correspondiente a los grupos metinos del PPG1000 en posición alfa al grupo carbamato formado (d, esquema III.2.2.1) [Prabakar, 81]. La señal observada a 4.2 ppm se asigna a los grupos metilenos del DMPA (t, esquema III.2.2.1) y la señal presente alrededor de 4,5 a los hidrógenos ligados al nitrógeno pertenecientes al grupo uretano (Ut, esquema III.2.2.1) [80, 81]. La formación de los enlaces uretano puede ser confirmada mediante el espectro ^{13}C -NMR (figura III.2.2.2), en los cuales se observan claramente las señales 155 ppm y 157 ppm pertenecientes a los enlaces uretanos sec-NHCOOR (s, esquema III.2.2.1) y prim-NHCOOR (i, esquema III.2.2.1), respectivamente [Prabakar, 82]. También se distingue la señal correspondiente a los grupos NCO sin reaccionar a 122 ppm. (a, esquema III.2.2.1). De esta manera, los espectros NMR permiten demostrar que el prepolímero obtenido se corresponde con la estructura esperada.

Los espectros ^1H - y ^{13}C -NMR de los prepolímeros pertenecientes al sistema TMXDI-PPG1000-DMPA-HEMA (PP_I y PP-H_I) se muestran en las figuras III.2.2.3 y III.2.2.4, respectivamente. Las estructuras modelo con la asignación de las señales presentes en el espectro se muestran en el esquema III.2.2.2. Como en el caso del sistema IPDI, pueden observarse las señales de los grupos metinos del PPG1000 en posición alfa al grupo uretano (5.2 ppm, d, esquema III.2.2.2) y la señal asignada a los grupos metilenos del DMPA (4,2 ppm, o, esquema III.2.2.2). El espectro ^{13}C -NMR muestra la presencia de la señal de los grupos uretano formados a 154 ppm, en adición a la de los grupos NCO sin reaccionar como también la de los carbonos de los anillos aromáticos de TMXDI (ver región aumentada en la figura III.2.2.4) [83]

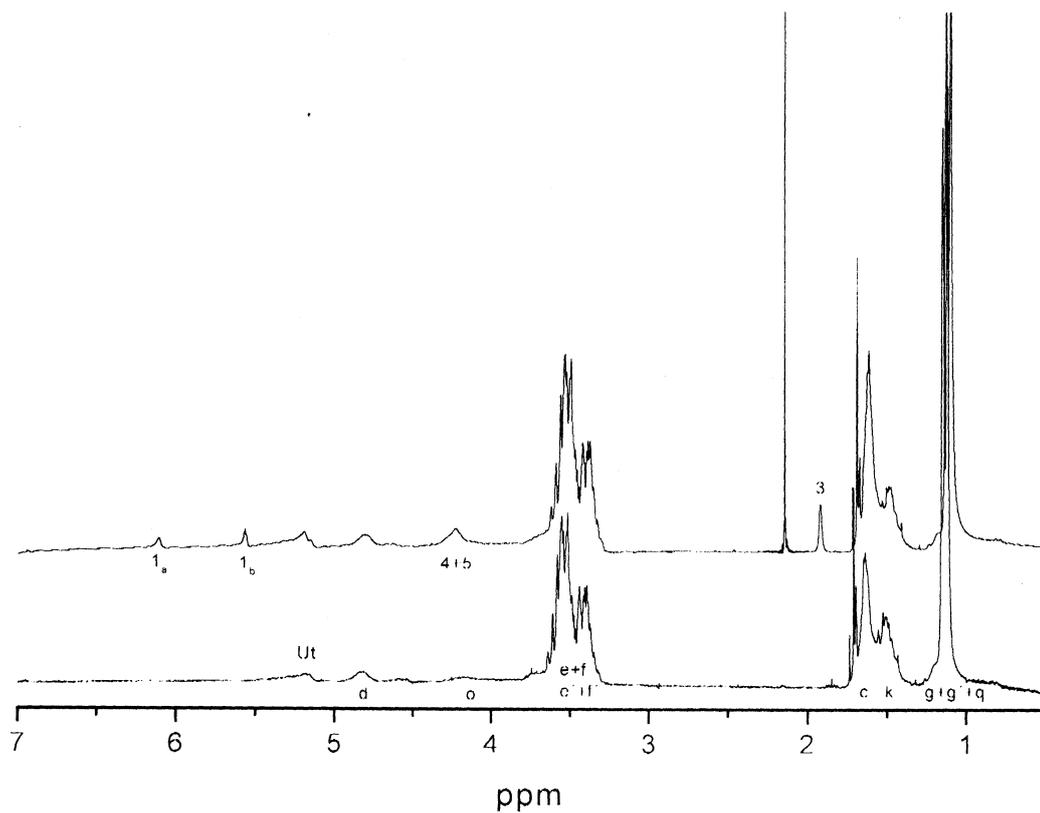


Figura III.2.2.3- $^1\text{H-NMR}$ del prepolímero poliuretánico en base a TMXDI antes (PP_T) y después (PP-H_T) del agregado de HEMA.

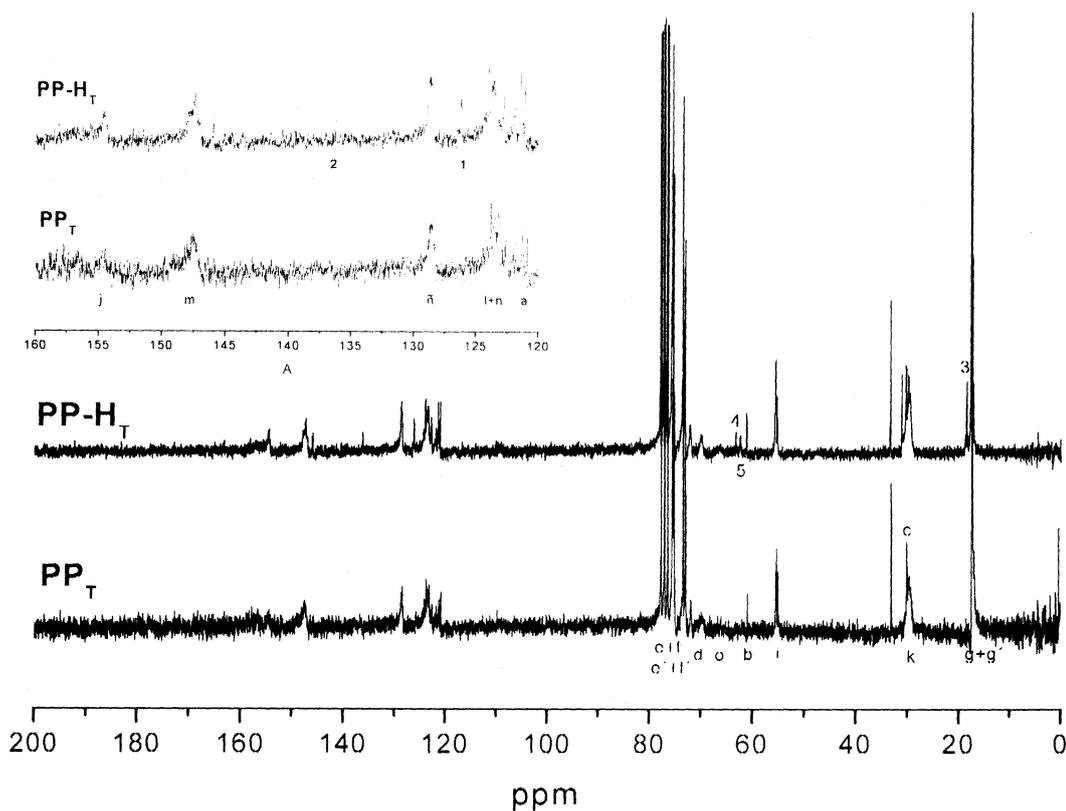
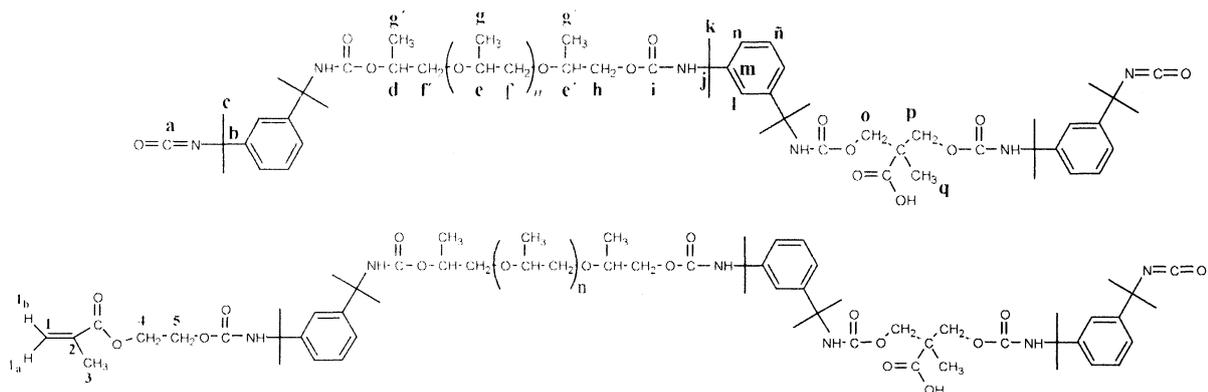


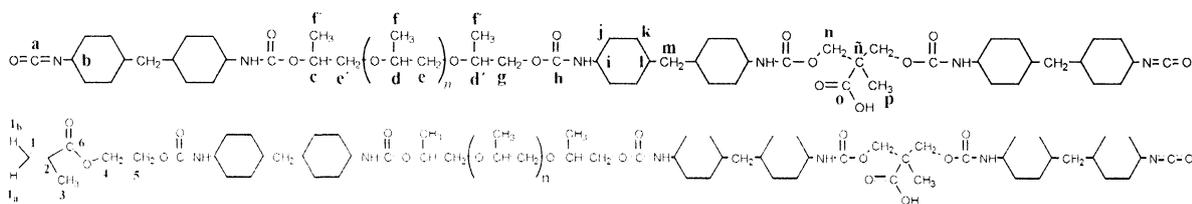
Figura III.2.2.4- $^{13}\text{C-NMR}$ del prepolímero poliuretánico en base a TMXDI antes (PP_T) y después (PP-H_T) del agregado de HEMA.



Esquema III.2.2.2- Estructuras modelo de los prepolimeros obtenidos con TMXDI.

En la figura III.2.2.5 y III.2.2.6 se presentan los espectros $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$ correspondientes al sistema H12MDI-PG1000-DMPA-HEMA (PP_H y PP-H_H), respectivamente. En el esquema III.2.2.3 se muestran las estructuras modelo con las correspondientes asignaciones de las señales observadas en los espectros.

Como en los casos anteriores, en el espectro $^1\text{H-NMR}$ fueron asignadas las señales correspondientes a los hidrógenos pertenecientes al polioliol (c-f, d'-f'; esquema III.2.2.3) y al diisocianato (i-m; esquema III.2.2.3), como también las señales de los hidrógenos pertenecientes al DMPA (n, p; esquema III.2.2.3). Los hidrógenos ligados al nitrógeno del enlace uretano presentan desplazamientos químicos en aproximadamente 4.8 ppm. En el espectro $^{13}\text{C-NMR}$, al igual que en los casos anteriores, se observan las señales de los grupos NCO libres (a; esquema III.2.2.3) como también de los enlaces uretano en formación (h; esquema III.2.2.3). En adición los espectros exhiben las señales características de los reactivos PPG1000 y H12MDI en conjunto a las nuevas señales producto de la reacción, donde se destaca la señal a 50 ppm correspondiente al C del anillo enlazado directamente al grupo uretano formado (i; esquema III.2.2.3). En este caso, es importante destacar la presencia de la señal ubicada a 176.3 ppm perteneciente al grupo C=O del DMPA (o, esquema III.2.2.3), la cual no había sido observada en los casos anteriores [delpec].



Esquema III.2.2.3- Estructuras modelo de los prepolimeros obtenidos con H12MDI.

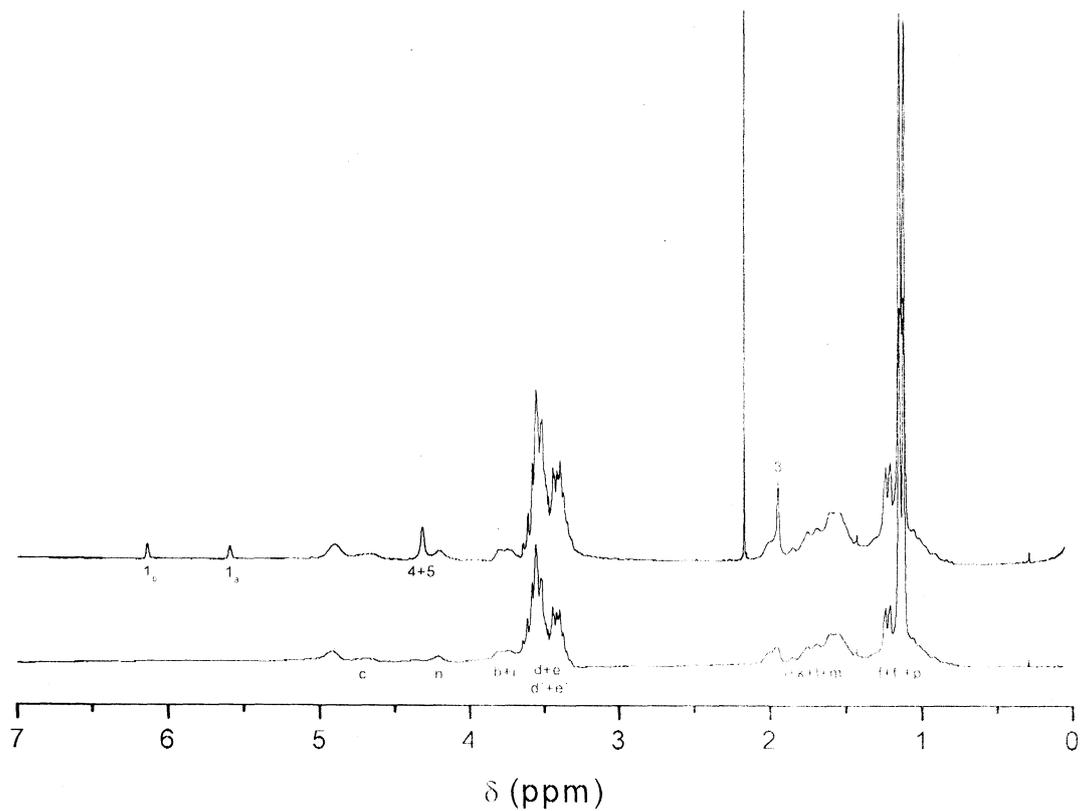


Figura III.2.2.5- ¹H-NMR del prepolimero poliuretánico en base a H12MDI antes (PP_H) y después (PP-H_H) del agregado de HEMA.

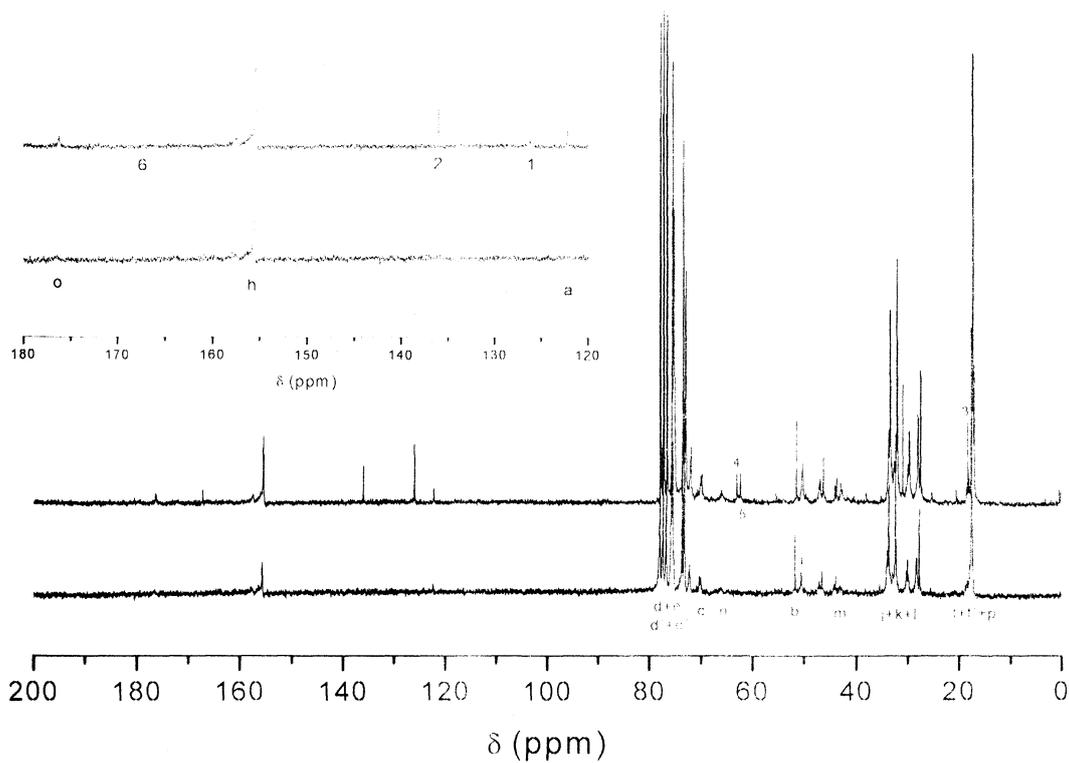


Figura III.2.2.6- ¹³C-NMR del prepolimero poliuretánico en base a H12MDI antes (PP_H) y después (PP-H_H) del agregado de HEMA.

Los prepolímeros poliuretánicos luego del agregado del HEMA (PP-H_I, PP-H_T y PP-H_H), tanto en el espectro ¹H-NMR como en sus espectros ¹³C-NMR, exhiben claramente la presencia de las señales características de este reactivo (Apéndice I). En los esquemas III.2.2.1, III.2.2.2 y III.2.2.3, la numeración empleada en las estructuras correspondientes a PP-H_I, PP-H_T y PP-H_H es la misma, por lo cual las señales observadas pueden generalizarse de la siguiente forma:

¹H-RMN: 2.0 ppm, H3; 5.5 ppm, H1a; 6.1 ppm, H1b; 4.2 ppm, H4+H5; y

¹³C-NMR: 125 ppm, C1; 135 ppm, C2; 65 ppm, C4+C5) [84].

El singulete intenso observado a 2.2 ppm en los espectros ¹H-NMR corresponde a restos de acetona utilizada durante la síntesis de los prepolímeros.

Los espectros NMR confirman que en todos los casos se han obtenido las estructuras esperadas. Por otra parte, la presencia de las señales características del HEMA en los prepolímeros demuestra que, al final de la obtención de los prepolímeros poliuretánicos, los dobles enlaces terminales se encuentran presentes y no han sido afectados por las condiciones de reacción seleccionadas.

Los espectros ¹H-NMR de los polímeros PU_I, PU_T y PU_H se muestran en las Figuras III.2.2.7, III.2.2.8 y III.2.2.9, respectivamente. Sus correspondientes espectros ¹³C-NMR se presentan en las Figuras III.2.2.10, III.2.2.11 y III.2.2.12. En ellos también aparecen las señales características de los dobles enlaces del HEMA, lo cual indica que este grupo funcional está presente luego del procedimiento de dispersión y obtención de las películas. Por otro lado, en los espectros ¹³C-NMR se observa que la señal característica de los grupos isocianato no aparece en ninguno de los casos, lo cual indica que estos han reaccionado completamente. Los espectros concuerdan con los hallados en la bibliografía para esta clase de materiales. Un análisis más exhaustivo empleando las técnicas de NMR disponibles hoy en día arrojarían mayor detalles sobre la asignación de las señales y la estructura de estos materiales, pero dicho estudio se encuentra fuera del alcance de este trabajo.

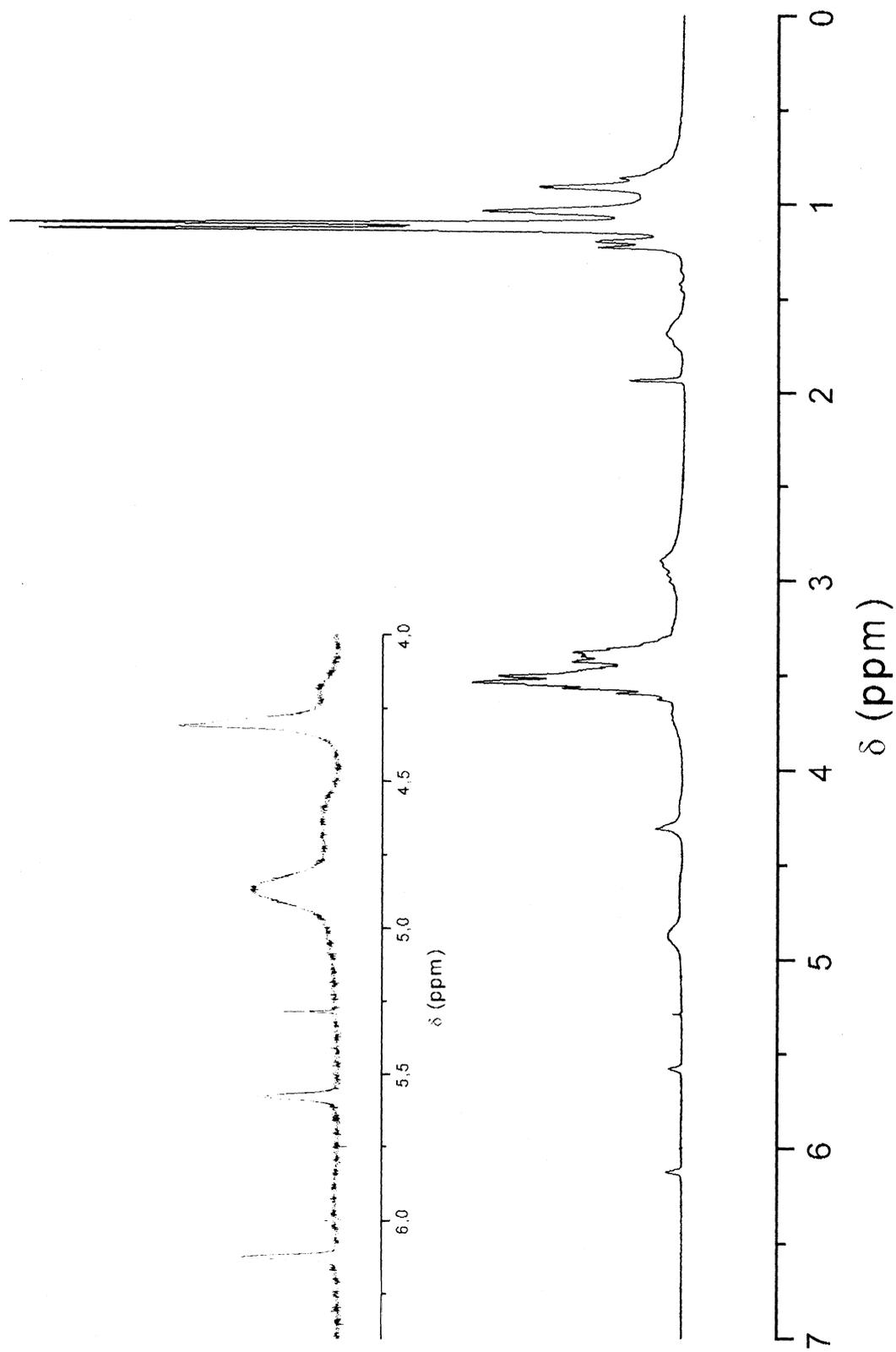


Figura III.2.2.7- $^1\text{H-NMR}$ del polímero poliuretánico PU.

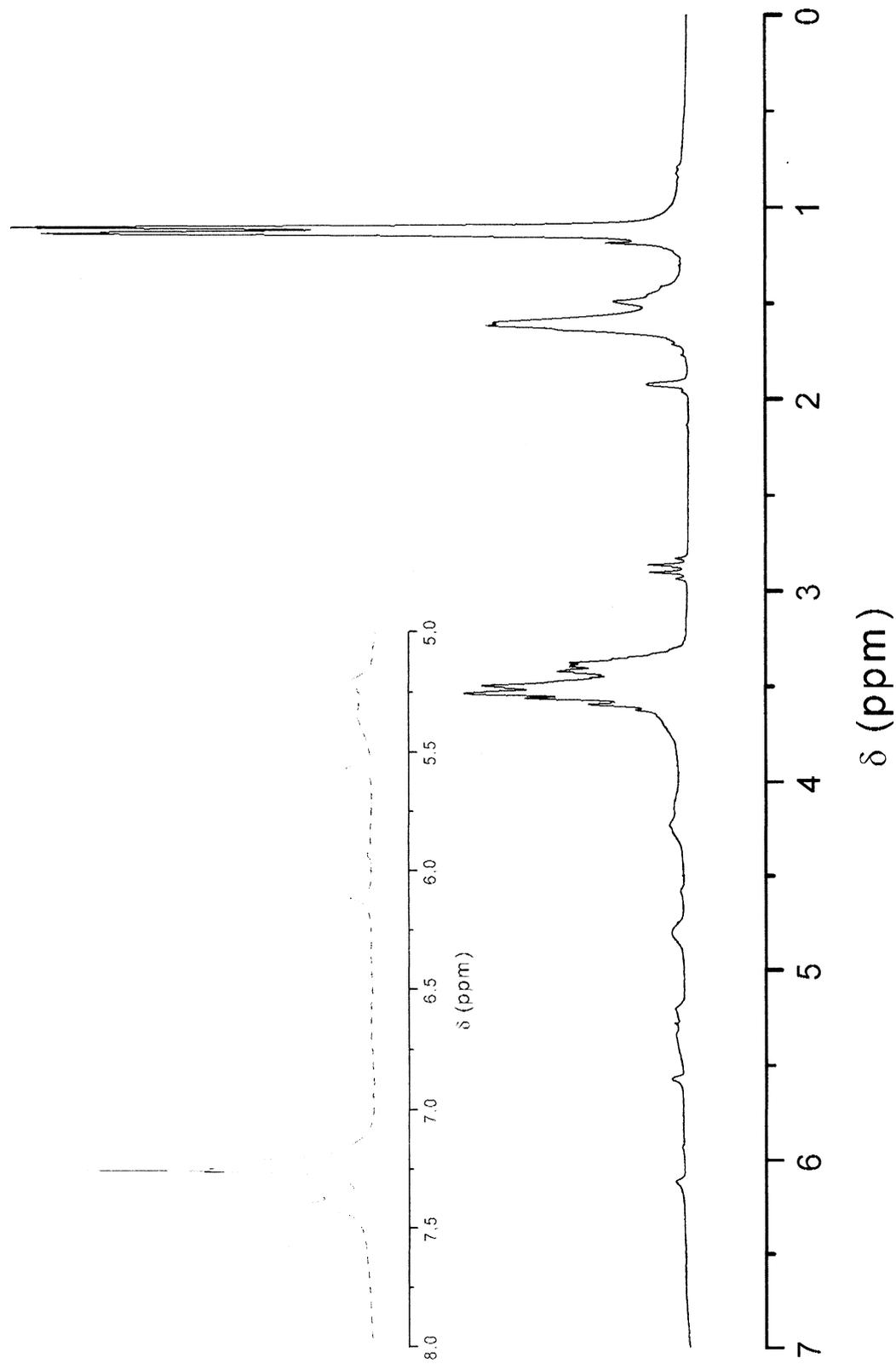


Figura III.2.2.8- $^1\text{H-NMR}$ del polímero poliuretánico PUT.

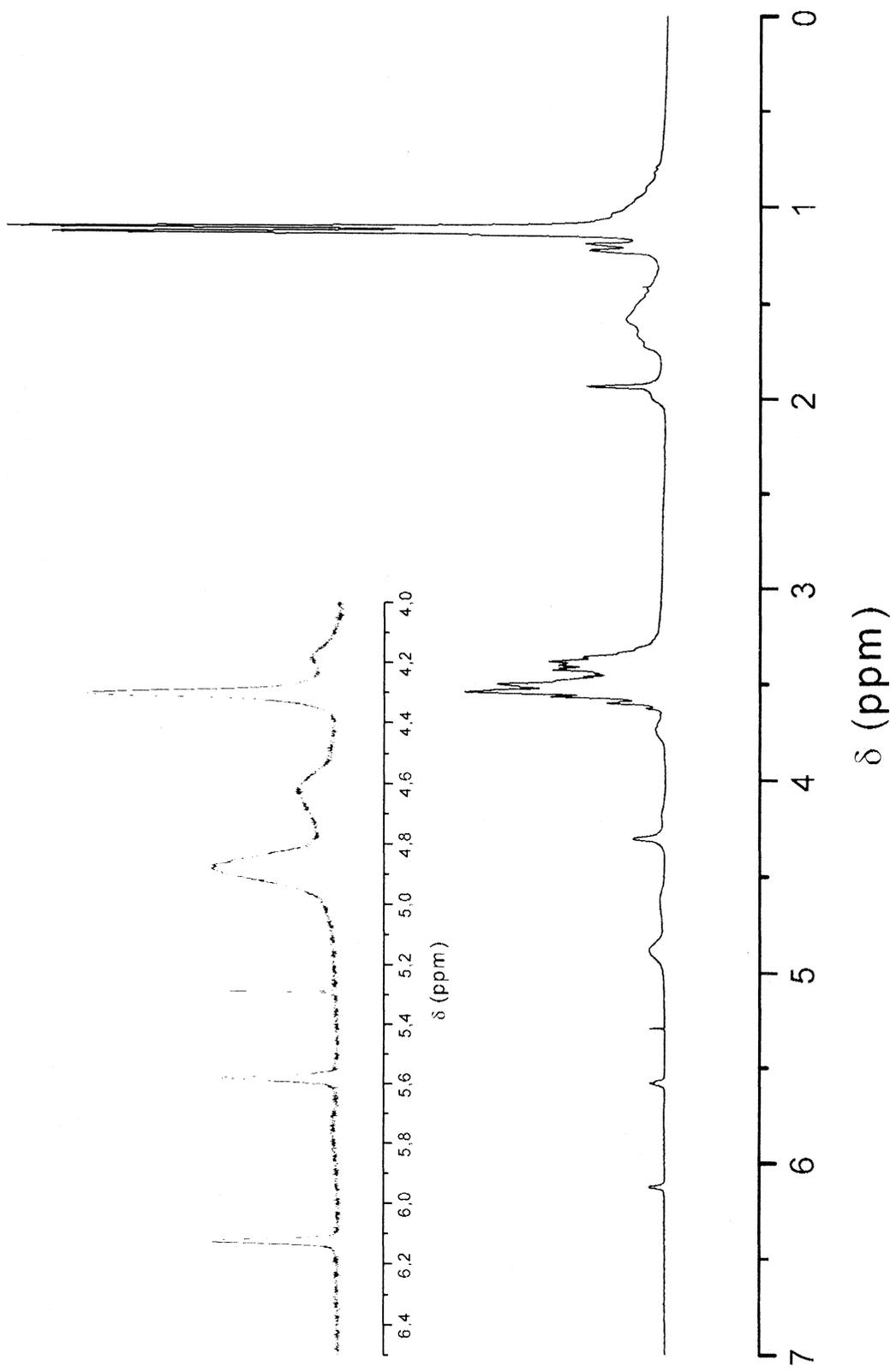


Figura III.2.2.9- $^1\text{H-NMR}$ del polímero poliuretánico PU₁₁.

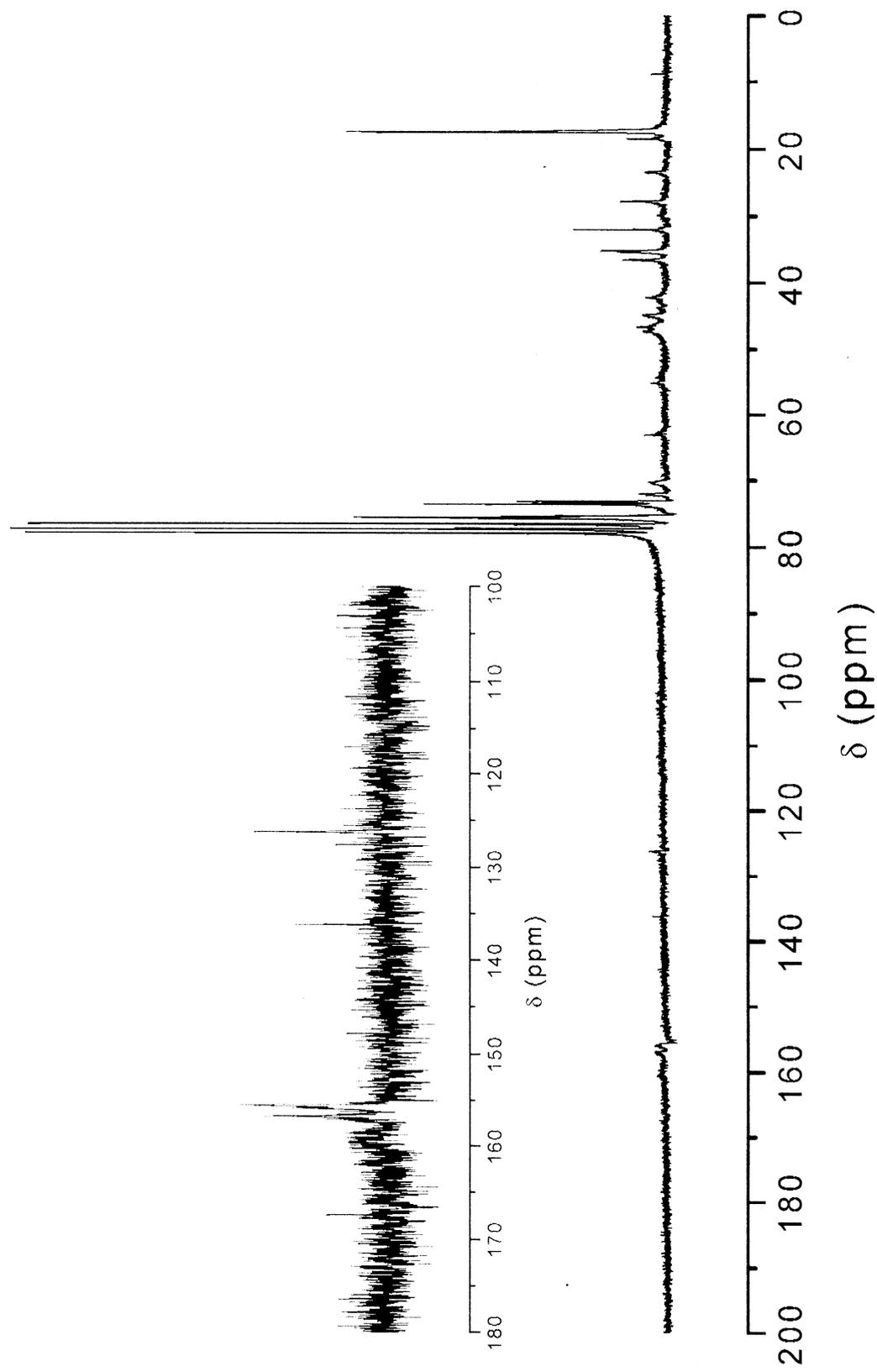


Figura III.2.2.10- ^{13}C -NMR del polímero poliuretánico PUf.

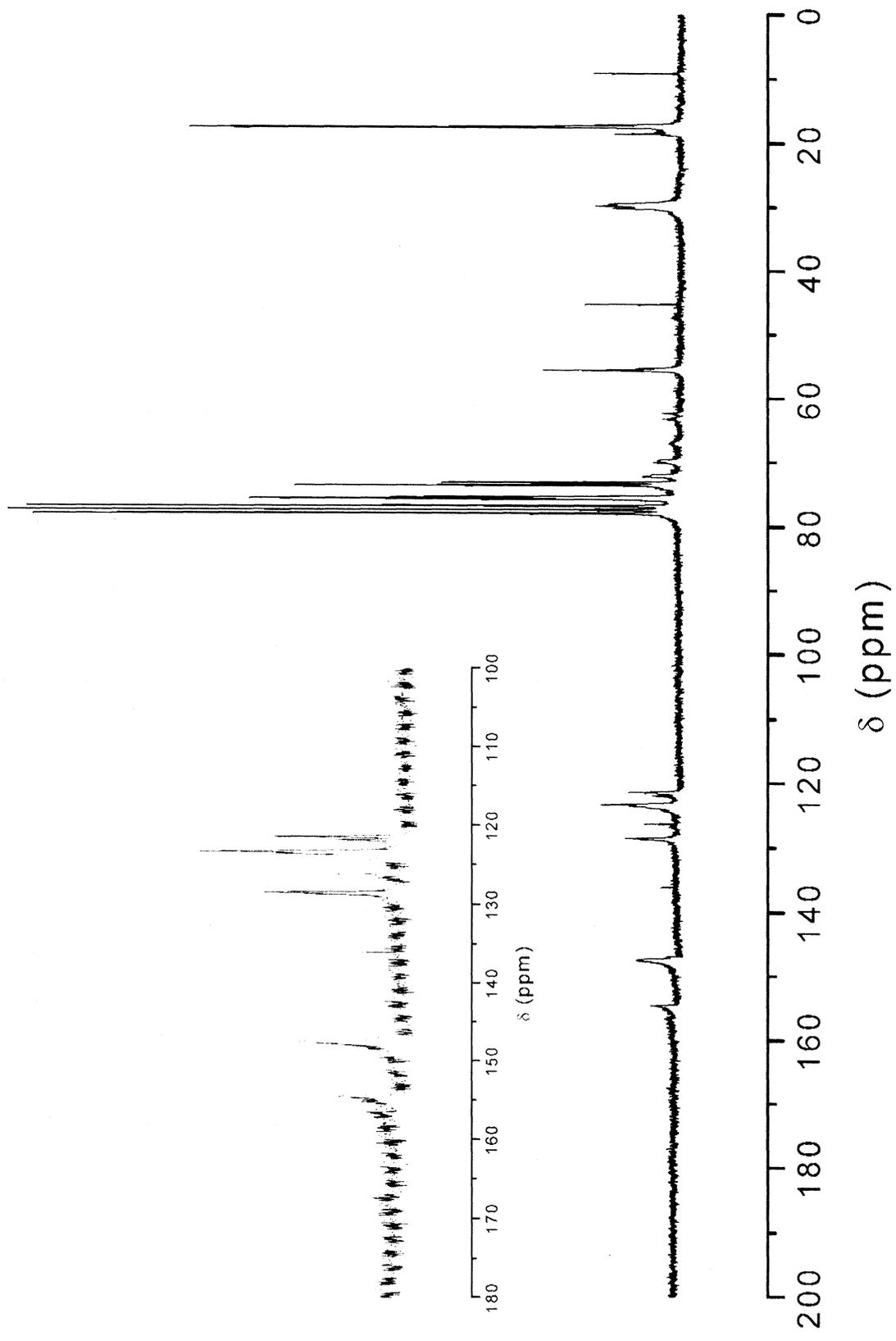


Figura III.2.2.11- $^{13}\text{C-NMR}$ del polímero poliuretánico PU_T.

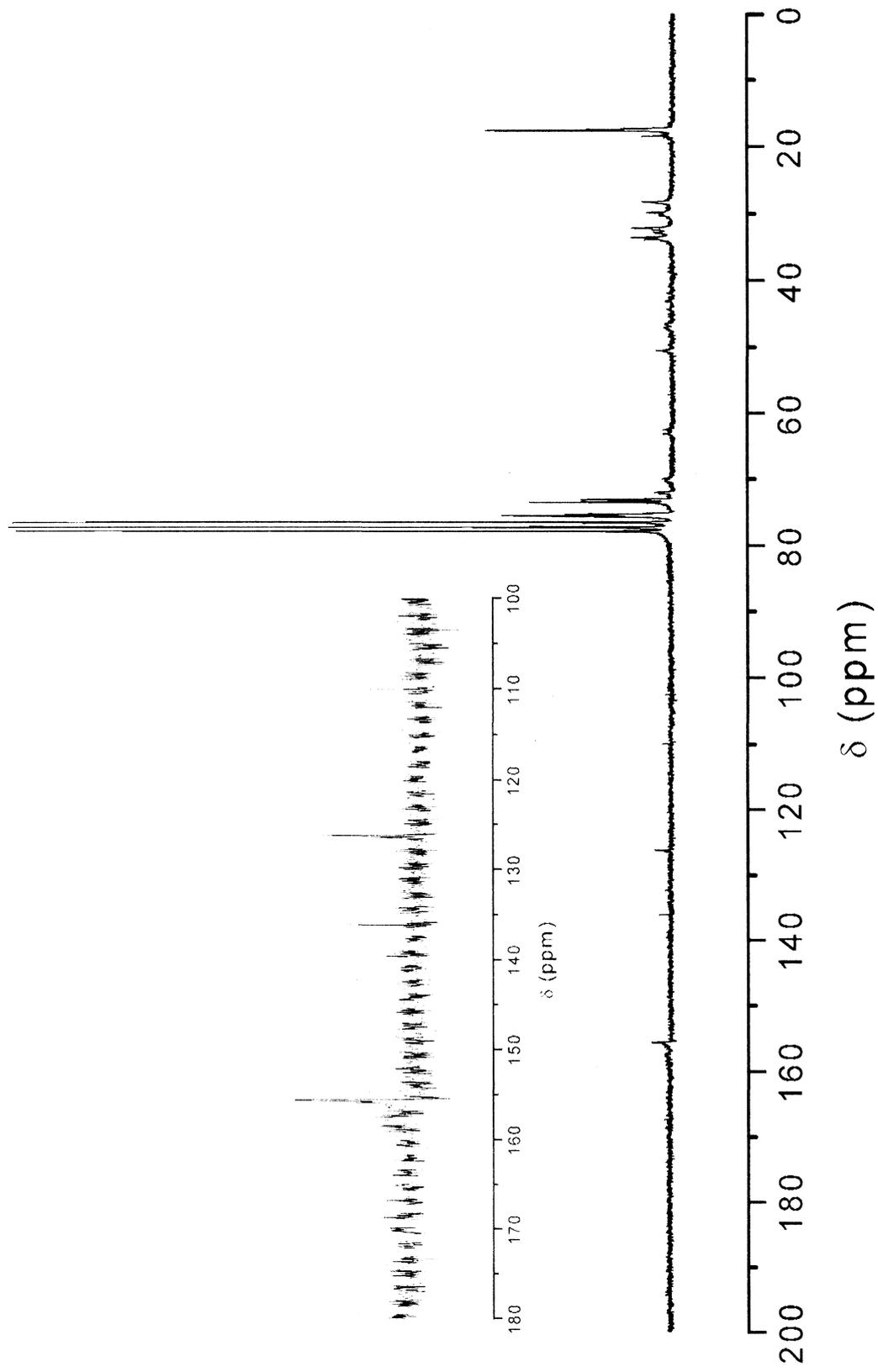


Figura III.2.2.12- ^{13}C -NMR del polímero poliuretánico PUH.

III.2.3- Cromatografía de permeación en geles (GPC)

En la figura III.2.3.1 (a y b) y III.2.3.2 se presentan los cromatogramas de permeación en geles de los prepolímeros poliuretánicos antes del agregado de HEMA (PP_I, PP_T y PP_H), de los prepolímeros poliuretánicos después del agregado de HEMA (PP-H_I, PP-H_T y PP-H_H) y de los polímeros poliuretánicos (PU_I, PU_T y PU_H).

Es importante destacar que la fracción principal de las muestras de prepolímeros (volumen de elución entre 50 y 61 ml) presenta curvas bimodales. En adición, en los cromatogramas se observaron fracciones de cadenas cortas, posiblemente formadas por moléculas de DMPA-diisocianato y PPG1000-diisocianato, en conjunto con moléculas un poco más grandes que éstas compuestas por los tres monómeros. El agregado de HEMA no provoca cambios significativos en la región de altos pesos moleculares (Figura III.2.3.2), probablemente porque la adición de este reactivo a las cadenas de alto peso molecular es importante a esa escala de pesos moleculares.

Por otra parte, las curvas pertenecientes a los polímeros poliuretánicos (Figura III.2.3.3) aparentan ser monomodales aunque de mayor polidispersidad. En estos se observa la desaparición de la mayor parte de las fracciones principales de menor peso molecular antes descritas, debido posiblemente a la reacción de extensión de cadena (lo cual se traduce en el aumento del peso molecular de la muestra), como también por tratarse de muestras preparadas a partir de dispersiones purificadas mediante diálisis, por lo cual las fracciones de menor peso molecular han sido removidas de las mismas.

En la tabla III.2.3.1 se presentan los valores de peso molecular M_n y M_w referidos a patrones de poliestireno de las distintas muestras poliuretánicas calculados en base a la porción del cromatograma con $V < 61$ ml, los cuales confirman las tendencias descritas anteriormente. Como consecuencia de tomar la porción del cromatograma indicada para realizar el cálculo de los pesos moleculares, puede ocurrir que las polidispersidades estén algo subestimadas.

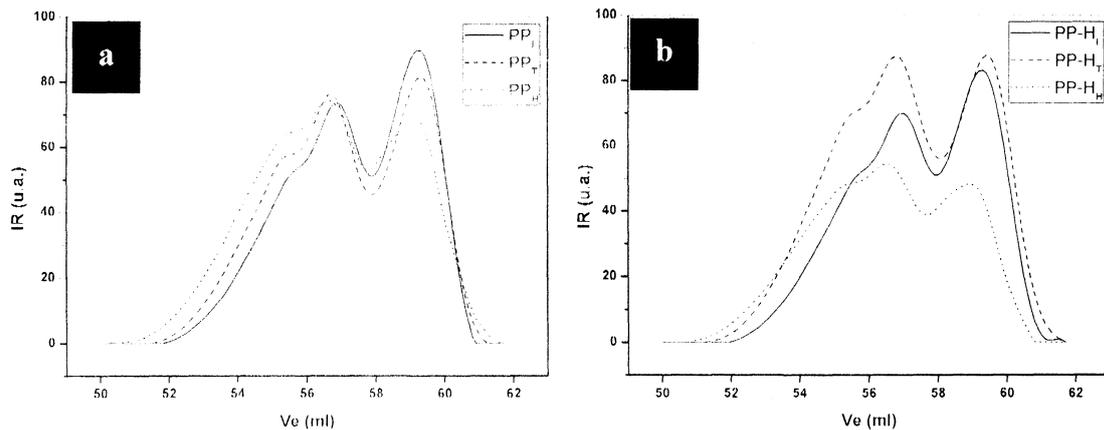


Figura III.2.3.1- Cromatogramas de permeación en gel de PP_I, PP_T y PP_H (a), y de PP-H_I, PP-H_T y PP-H_H (b).

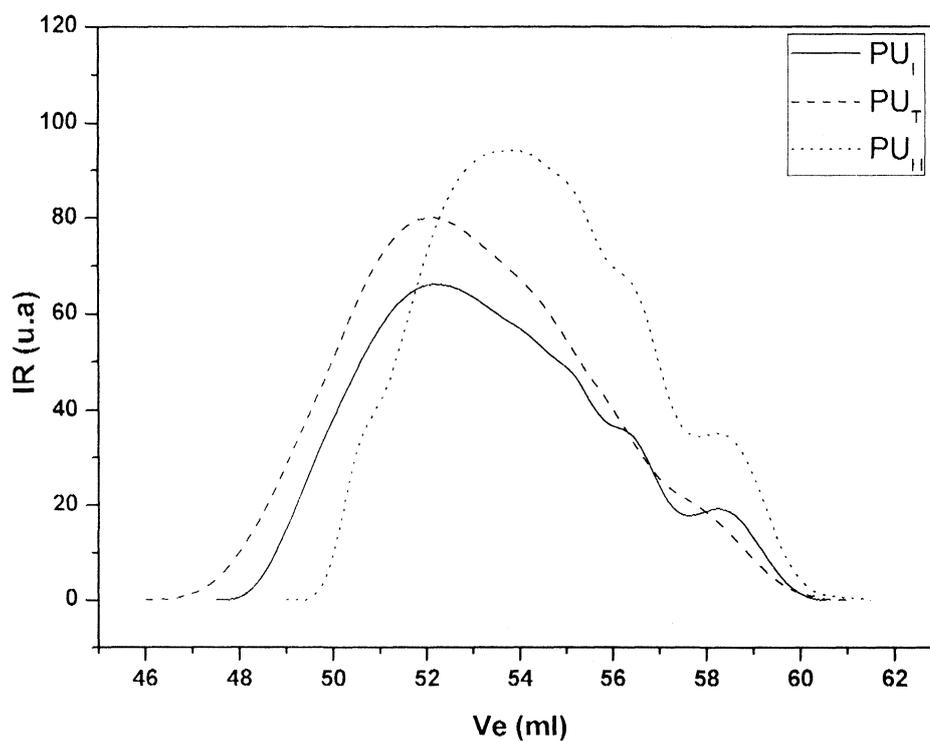


Figura III.2.3.3- Cromatogramas de permeación en gel de PU_I, PU_T y PU_H.

Tabla III.2.3.1- Valores de M_n , M_w y de polidispersidad obtenidos por GPC de los prepolímeros y polímeros poliuretánicos.

	PP _X			PP-H _X			PU _X		
	M_n	M_w	M_w/M_n	M_n	M_w	M_w/M_n	M_n	M_w	M_w/M_n
IPDI	3420	4450	1,30	3360	4370	1,30	9210	16900	1,84
TMXDI	3590	4850	1,35	3550	4850	1,37	10400	19900	1,92
H12MDI	3880	5490	1,42	4170	5800	1,39	7150	11360	1,59

III.3- SISTEMAS POLIURETANO/ACRÍLICO

III.3.1- Sistemas basados en IPDI

III.3.1.1-Híbridos

III.3.1.1.1- Sistemas sintetizados y contenido de sólidos

Mediante el método de síntesis de dispersiones acuosas de híbridos poliuretano/acrílico empleado en este trabajo, se obtuvieron dispersiones estables con un contenido de sólidos de aproximadamente 30 %p/p. En el caso de la síntesis llevada a cabo en ausencia de surfactante, fue posible preparar los sistemas hasta un contenido de acrílico de 50 %p/p, ya que las formulaciones con porcentajes mayores a este valor no fueron estables durante el procedimiento de síntesis dando lugar a la formación de agregados durante su preparación. Las muestras purificadas por diálisis presentaron un contenido de sólidos de aproximadamente 5 %p/p ya que durante éste procedimiento se produce una dilución de las dispersiones. El pH final de las dispersiones lavadas es de alrededor de 5.5. Todas las dispersiones forman películas continuas por *casting* de las mismas sobre superficies de vidrio y teflón.

III.3.1.1.2- Tamaños de partículas y potencial Zeta

En la Tabla III.3.1.1.2 se presentan los tamaños de partículas (medidos mediante DLS) y el potencial zeta de los sistemas híbridos preparados en base a PU₁. El tamaño de partículas de la dispersión de poliuretano sin polimerizar, PU₁, es de alrededor de 95 nm, el cual se incrementa cuando la misma es sometida a una polimerización en dispersión. Las partículas de las dispersiones híbridas son de mayor tamaño que las del poliuretano utilizado en su síntesis. Esto se debe a que, por el procedimiento empleado, durante la etapa de mezcla de la dispersión poliuretánica sin polimerizar con los monómeros acrílicos, las partículas de poliuretano actúan como núcleos de crecimiento, las cuales se hinchan con los monómeros (hidrófobos) dando como resultado un incremento de su volumen. En base a los resultados se observa una disminución del tamaño de partícula con el aumento del contenido de acrílico en la serie conteniendo SDS, la cual es consecuencia de la cantidad variable de este reactivo, que se encuentra en la formulación en un 2% p/p respecto del contenido de monómeros acrílicos. Como es de esperar, las dispersiones preparadas en ausencia de SDS presentan un tamaño de partícula mayor que los sistemas análogos preparados sin surfactante, pero con una tendencia

similar a la observada en la serie conteniendo SDS en lo que se refiere a la disminución del tamaño con el aumento del contenido de acrílico.

Tabla III.3.1.1.2- Tamaños de partículas y potencial Z de PU_I, PU_{I-pol}, AC y de las muestras de híbridos poliuretano/acrílico.

Muestra	Diametro (nm)	Potencial Zeta (mV)
PU _I	94	-
PU _{I-pol}	114	-
Con SDS		
HI90:10S	165	-41.02
HI70:30S	159	-
HI50:50S	134	-41,23
HI30:70S	120	-
HI10:90S	107	-41,78
AC	80	
Sin SDS		
HI90:10	213	-40,96
HI70:30	209	-45,51
HI50:50	141	-40,62

Los valores de potencial zeta son similares para todas las muestras, alrededor de - 40 mV, por la presencia de grupos carboxílicos superficiales los cuales le confieren estabilidad coloidal a las dispersiones.

III.3.1.1.3- Fracción gel

En la Figura III.3.1.3 se muestran la fracción gel de los sistemas híbridos junto al PU_I, el PU_{I-pol} y el AC. La fracción gel es del 0 % para PU_I y cambia hasta alrededor del 85% en PU_{I-pol}, debido a la reacción de los dobles enlaces terminales la cual incrementa el entrecruzamiento entre las cadenas de este material. Por otra parte, la fracción gel del polímero acrílico (0 %) está en acuerdo a los datos presentes en la bibliografía según el método de síntesis y la relación MMA/*n*-BUA empleados en su preparación [LXXXV]. La presencia de poliuretano aumenta el contenido gel de todas las muestras a un valor de alrededor del 90%, independientemente del contenido de acrílico y de la presencia de SDS. Este hecho indica que los híbridos poliuretano/acrílico son sistemas entrecruzados, explicando su insolubilidad en los disolventes de uso común en el laboratorio (THF, DMF, DMSO). Esto dificulta su caracterización, en particular para la determinación del peso molecular de estos polímeros. Sin embargo, un elevado valor de fracción gel dará lugar a materiales más resistentes, lo cual es requerido para aplicaciones prácticas en el campo de los recubrimientos.

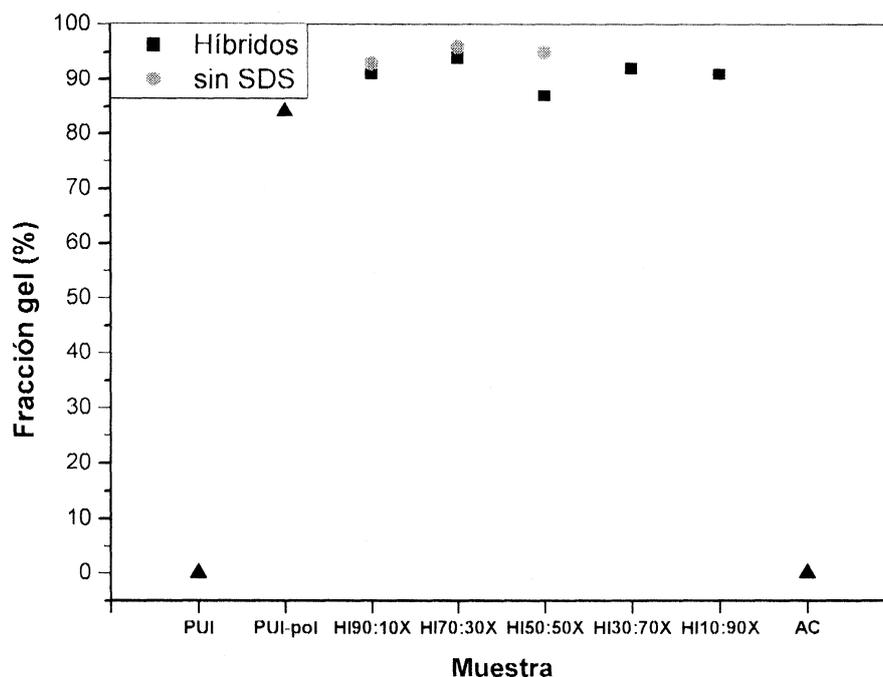


Figura III.3.1.1.3- Fracción gel de PU₁, PU_{1-pol}, AC y sistemas híbridos preparados.

III.3.1.1.4- Espectroscopía UV-Visible

La baja absorbancia observada en la región de los 400 - 800 nm para PU_{1-pol}, AC y sistemas híbridos, está en concordancia con la alta transmitancia ($T > 70\%$) y la alta transparencia de las películas. La transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ de los grupos carbonilos presentes en el poliuretano puro y en el acrílico puro se observa como un hombro a unos 290 nm. La intensidad de este hombro aumenta a medida que el contenido de acrílico aumenta hasta el 50 %p/p, y luego disminuye su intensidad. Esto, que se observa claramente en la Figura III.3.1.1.4, puede estar relacionado con la interacción entre ambos componentes, la cual puede tornar más probable ésta transición prohibida por simetría. Los espectros UV-Visible de las muestras preparadas sin SDS son similares a los espectros de las muestras análogas sintetizadas en presencia de surfactante. De la misma manera, el curado térmico no provoca cambios sobre la absorción en la región UV-visible de estos sistemas.

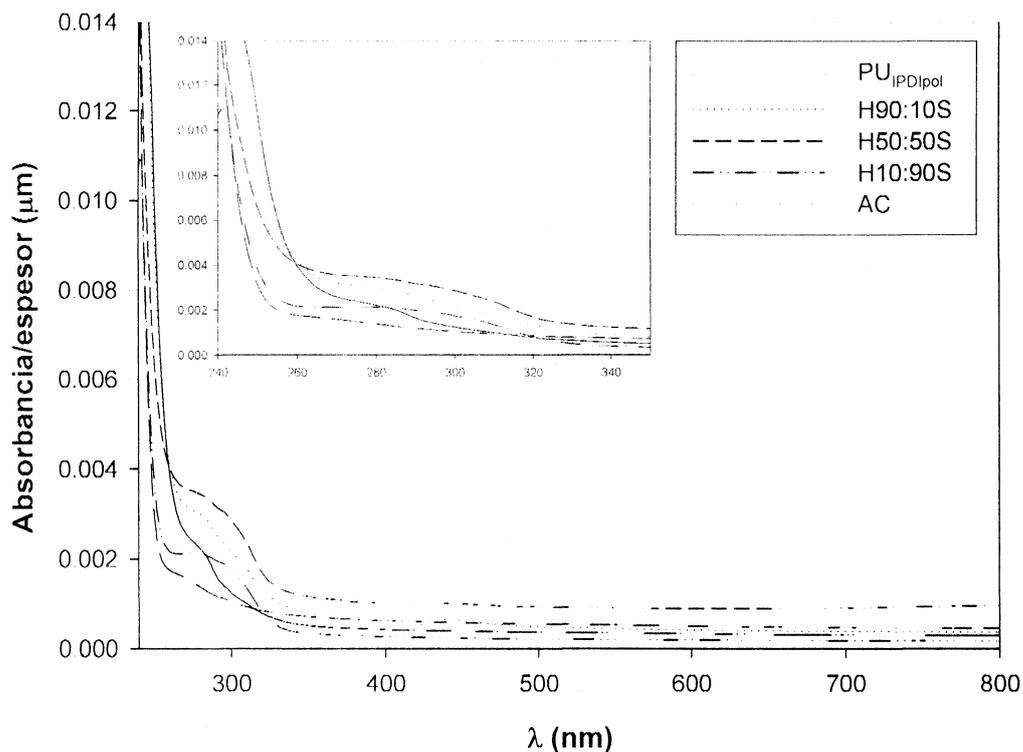


Figura III.3.1.1.4.- Espectros UV-Visible de PU_I-pol, AC y sistemas híbridos. La ampliación muestra la región 240 - 350 nm.

III.3.1.1.5- Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La Figura III.3.1.1.5 muestra los espectros de FTIR de PU_I-pol, AC y sistemas híbridos preparados utilizando SDS como estabilizador. El espectro de PU_I-pol presenta las bandas típicas correspondientes a los segmentos duros (HS): estiramiento NH, donde la absorción a 3335 cm⁻¹ corresponde a la unión de hidrógeno entre NH y los grupos carbonilo, mientras que la vibración de estiramiento NH libre aparece como un hombro alrededor de 3380 cm⁻¹; estiramiento de C=O libre y de C=O H-enlazado (banda ancha centrada en 1709 cm⁻¹); banda amida II a 1537 (combinación de N-H y C-N), y C-O-C del polipropilenglicol (1110 cm⁻¹). También se observan las bandas correspondientes a los segmentos blandos (SS), asignadas principalmente a los grupos C-H (1373, 1457, 2875 a 2960 cm⁻¹). El hombro ubicado alrededor de 3510 cm⁻¹ se ha asignado al estiramiento OH del DMPA. Por otra parte, el espectro del polímero acrílico AC muestra una banda en 1734 cm⁻¹ asignada a la vibración de estiramiento de los grupos éster del acrílico; una banda a 1168 cm⁻¹ correspondiente a la vibración de estiramiento de C-O; y una banda débil en 3440 cm⁻¹ que se asigna a los grupos OH introducidos por el ácido metacrílico. Las principales asignaciones para PU_I-pol y AC se presentan en la Tabla III.3.1.1.5 ^[Pardini,xxxxvi]

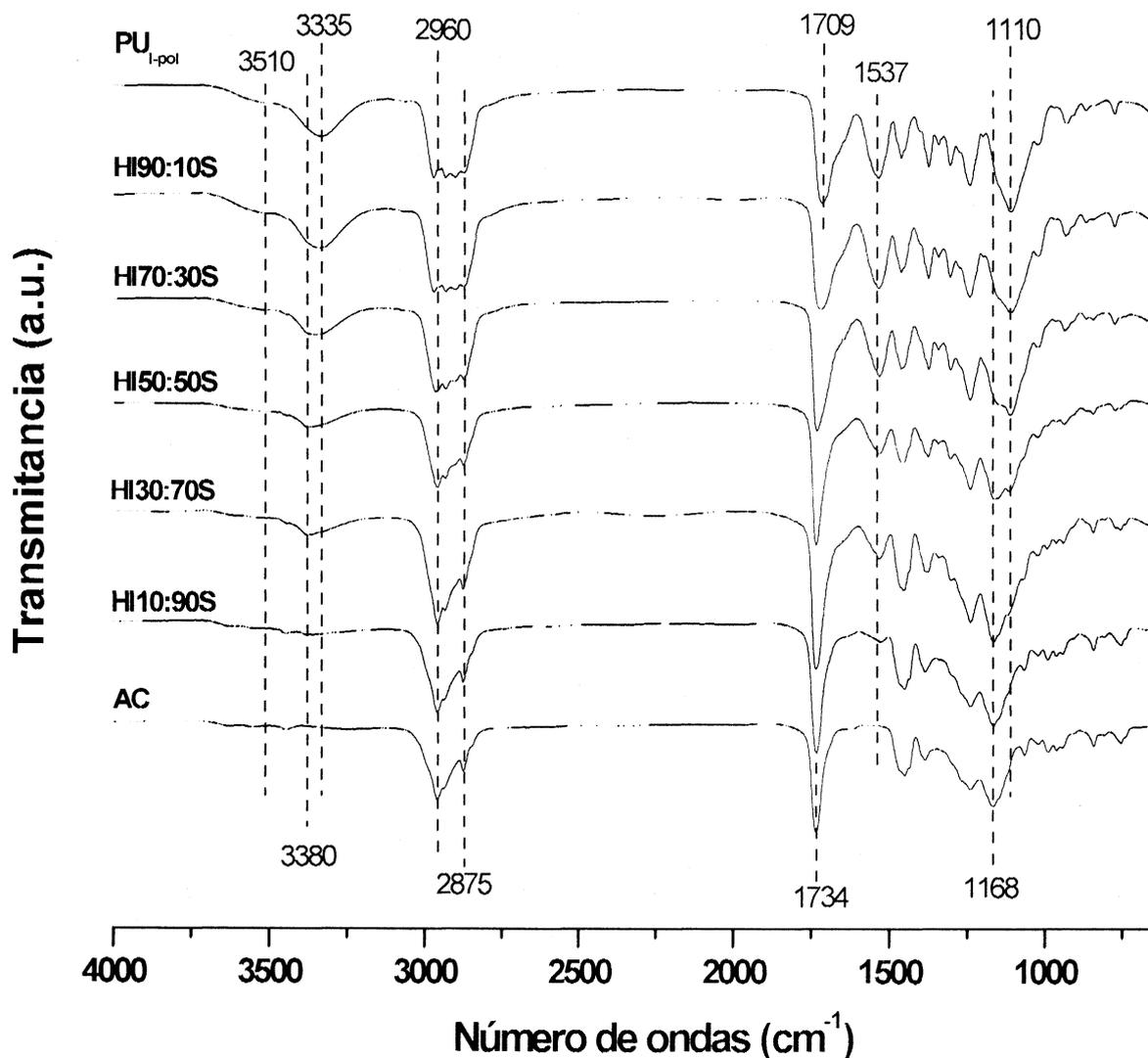


Figura III.3.1.1.5.- Espectros de FTIR de PU_{I-pol}, AC y sistemas híbridos.

En los sistemas híbridos se observa un cambio progresivo de sus espectros con el aumento del contenido de acrílico. Si bien estos están compuestos por la combinación de las bandas de los componentes poliuretánico y acrílico puros, en adición se observan corrimientos en la región de vibración de estiramiento de C=O y de la banda de estiramiento NH al incrementar la proporción del componente acrílico. La banda perteneciente al estiramiento C=O sufre un corrimiento progresivo desde la posición que ocupa en el PU_{I-pol} (1709 cm⁻¹) hasta la posición que ocupa en el AC (1734 cm⁻¹), sugiriendo que este corrimiento está asociado al cambio gradual de la composición del material híbrido. Esta situación es diferente para la banda de estiramiento NH, la cual se ve afectada por cambios entre las interacciones por puente de hidrogeno en el material. Bajos contenidos de acrílico (10 %p/p) no parecen ser suficiente para modificar esta interacción, pero cuando éste se incrementa al 30 %p/p se

observa un fuerte corrimiento del máximo de absorción del enlace NH a valores de frecuencias más altas donde se encuentra la región de NH libre. Por tanto, la presencia del componente acrílico cambia la interacción mediante puentes de hidrógeno presente en el material poliuretánico, lo cual indica que existe una interacción entre ambos componentes en el material híbrido. Los espectros de los sistemas híbridos preparados sin SDS son similares a los sistemas análogos preparados con surfactante. El tratamiento térmico no provoca cambios sobre los espectros FTIR de estos materiales.

Tabla III.3.1.1.5- Principales asignaciones de las bandas FTIR de PU_{1-pol} y AC.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Material polimérico	
	PU _{1-pol}	AC
3510	vO-H (DMPA)	—
3440	—	vO-H
3380	vN-H (uretano-urea; enlazado a H)	—
3335	vN-H (uretano-urea; no enlazado)	—
2960	vC-H (asimétrico)	vC-H (asimétrico)
2875	vC-H (simétrico)	vC-H (simétrico)
1734	—	vC=O
1709	vC=O (uretano-urea; enlazado y libre)	—
1537	Amida II (vC-N + δNH)	—
1168	—	(O=C)-O-C (éster)
1110	δC-O-C (eter)	—

III.3.1.1.6- Microscopías TEM y TEM-ESI

La observación de la microestructura de las partículas coloidales se realizó mediante microscopía electrónica de transmisión. Las imágenes de TEM de las partículas de los sistemas híbridos HI90:10S, HI50:50S y HI10:90S se presentan en la Figura III.3.1.1.6. Además, para mejorar el contraste de la imagen, se presentan las muestras HI90:10S y HI50:50S con tinción negativa. Las partículas de la muestra HI90:10S presentan una clara morfología “*core-shell*” en ambas muestras (con tinción y sin tinción, Figuras III.3.1.1.6.1a y III.3.1.1.6.1b, respectivamente), lo cual también se observa en el caso de la muestra HI90:10 (no presente en la figura) ^[Hirosex2].

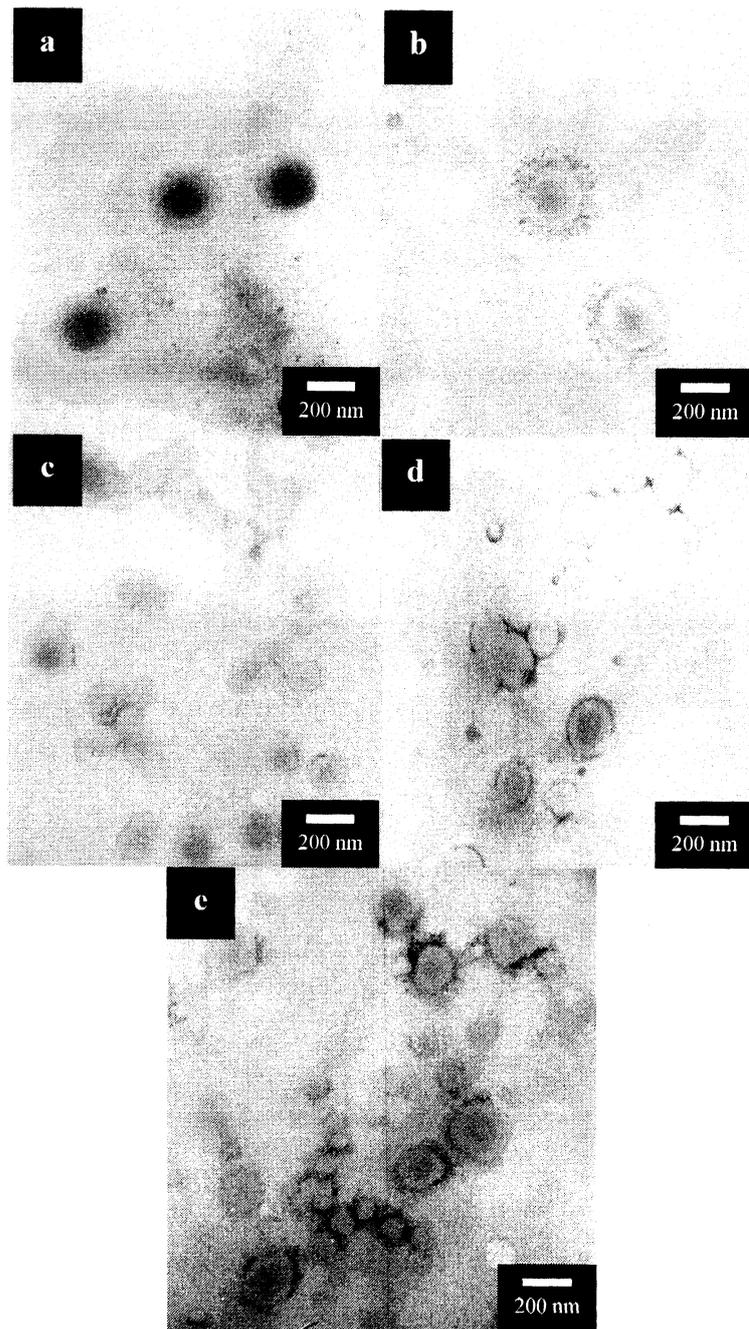


Figura III.3.1.1.6.1- Micrografías TEM características de sistemas híbridos de poliuretano/acrílico (a: HI90:10S; b: HI90:10S teñida; c: HI50:50S; d: HI50:50S teñida; e: HI10:90S).

Por otro lado, la imagen TEM de HI50:50S (Figuras III.3.1.1.6.1c y III.3.1.1.6.1d, sin tinción y con tinción, respectivamente) muestra más de un tipo de partículas, donde algunas de ellas exhiben una morfología “*core-shell*”, en acuerdo con lo observado en la muestra HI90:10S, mientras que otras no presentan ningún tipo de contraste, dando evidencia de la presencia de diferentes tipos de partículas en la dispersión procedentes posiblemente de una reacción de polimerización no homogénea. Las partículas más pequeñas con un fuerte

contraste son probablemente de poliacrílico puro, lo que indica que el aumento del contenido de acrílico favorece la nucleación de diferentes centros en el medio de reacción, permitiendo la formación de partículas de híbridos poliuretano/acrílico con morfología “core-shell”, así como también de partículas de acrílico puro. La presencia de diferentes tipos de partículas se observa también cuando el contenido de acrílico se incrementa por encima del 50 %p/p. Así, en la muestra HI10:90S (Figura III.3.1.1.6.1e), se observan los mismos tipos de partículas encontradas en la muestra HI50:50S (partículas “core-shell” y partículas homogéneas). Los tamaños de partículas calculados a partir de las micrografías de TEM son mayores que los obtenidos por DLS, probablemente debido a la naturaleza blanda del poliuretano hace que este se deforme durante la preparación de la muestra. No obstante, estos confirman la tendencia observada en la cual el tamaño de partícula disminuye a medida que aumenta el contenido de acrílico.

Con el objeto de determinar cuál es el componente que conforma la región interna de las partículas (“*core*”) y cuál es el componente que forma parte de la región externa de las mismas (“*shell*”), se realizaron estudios complementarios empleando la técnica TEM-ESI. En la Figura III.3.1.1.6.2 se muestran las imágenes obtenidas para la muestra HI70:30S. En la imagen elemental de C (Figura III.3.1.1.6.2b) puede observarse que dicho elemento está distribuido uniformemente en toda la partícula, siendo el tamaño de la misma en esta imagen igual al observado en la imagen de campo claro. Esto es lógico pensando en que ambos componentes (poliuretano y acrílico) poseen C en su composición, por lo cual toda la partícula debe contener C independientemente de cómo estén distribuidos los componentes poliméricos.

La situación es diferente cuando se observan los mapeos elementales de N y S. En el caso de N, la presencia de este elemento es mayoritaria en la sección externa de la partícula, dejando una región central con menos densidad. En el caso de S, es la región central la que posee mayor intensidad, indicando que este elemento se encuentra más concentrado en esa región de la partícula.

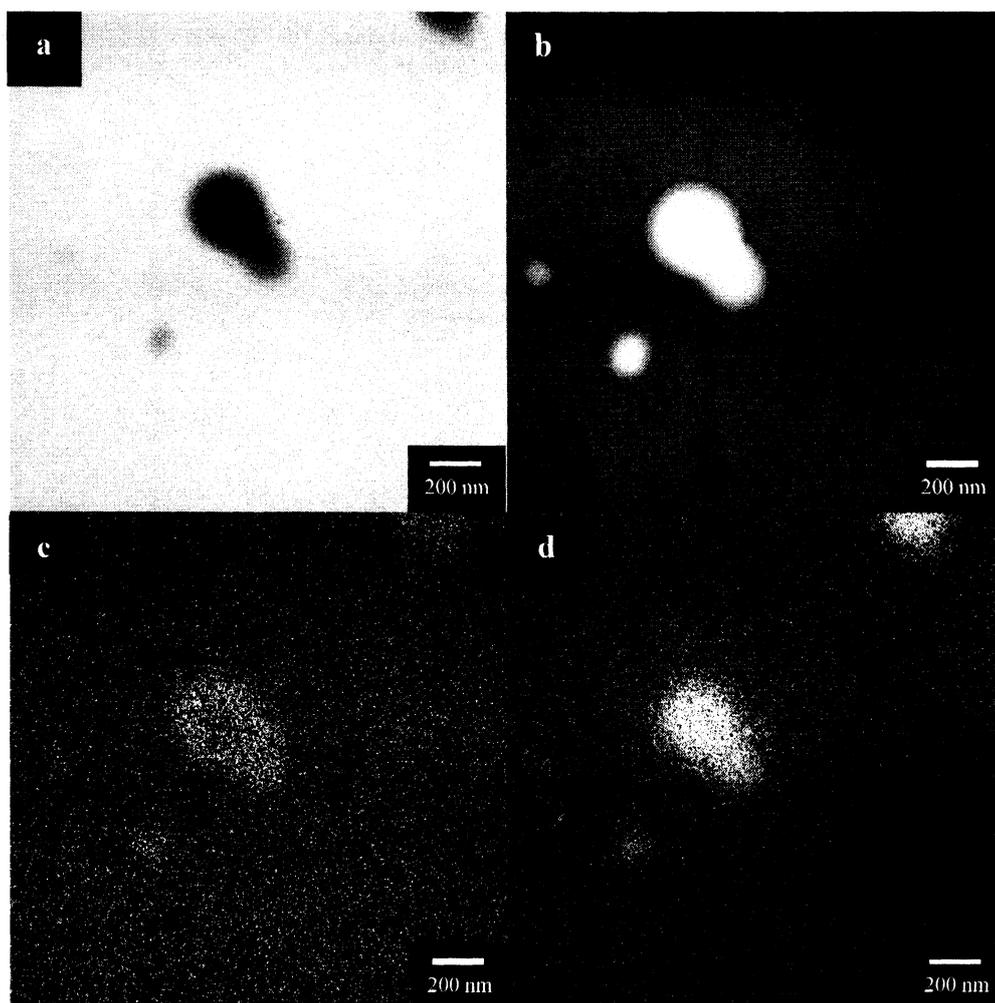


Figura III.3.1.1.6.2- TEM-ESI de la muestra HI70:30S (a: campo claro, b: mapeo de C, c: mapeo de N, d: mapeo de S).

Si se tiene en cuenta que el N es representativo del material poliuretánico (este elemento está presente en los enlaces uretano y urea de éste polímero solamente), y que S es representativo del componente acrílico (este elemento forma parte del iniciador, el cual reacciona con los dobles enlaces de los componentes acrílicos), podemos concluir que en la morfología “core-shell” observada por TEM, el “core” está formado por el componente acrílico y el “shell” por el componente poliuretánico. Como se indicó anteriormente, esto puede estar relacionado con la forma de preparación de estos sistemas, en los cuales al agregar los monómeros acrílicos sobre la dispersión de poliuretano para realizar una polimerización en dispersión, las partículas de poliuretano se hinchan con el monómero acrílico durante el procedimiento de degase a fin de minimizar la energía del sistema, ubicándose estos en la zona central de las mismas.

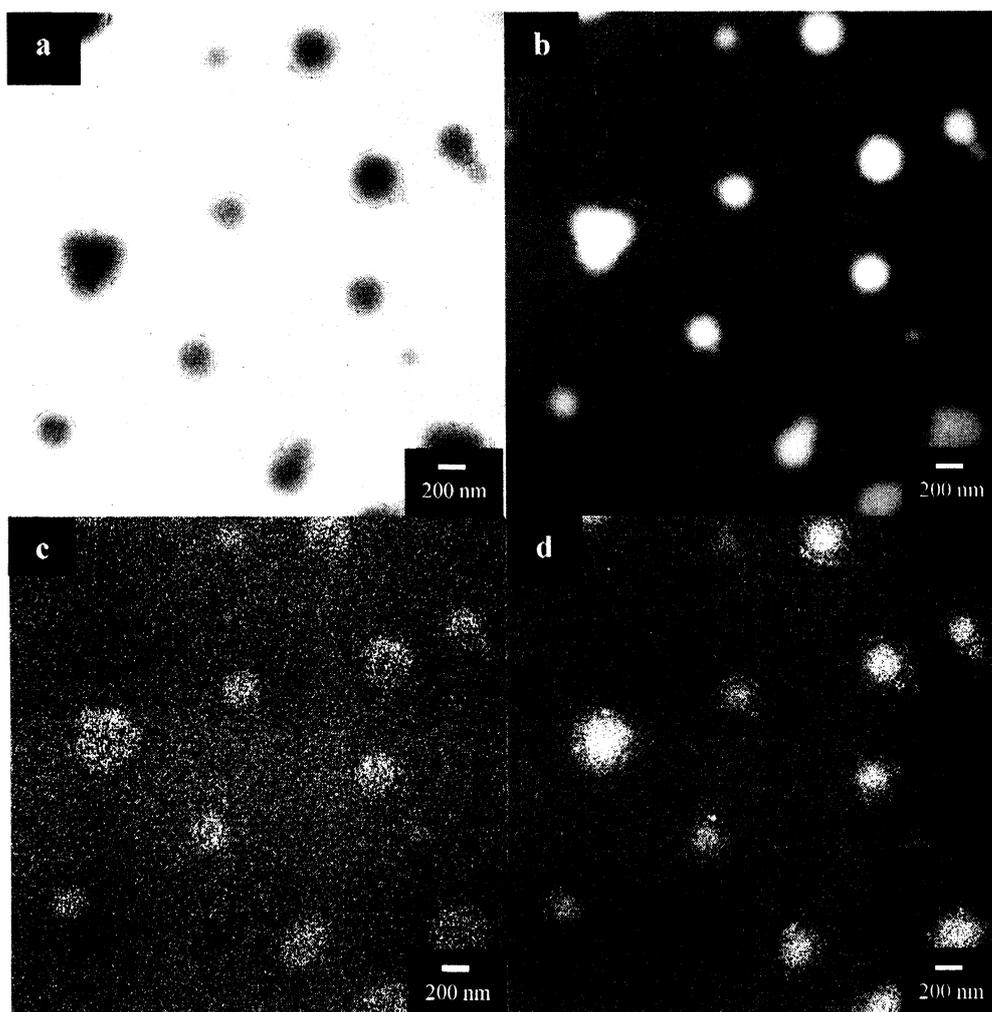


Figura III.3.1.1.6.3- TEM-ESI de la muestra HI30:70S (a: campo claro, b: mapeo de C, c: mapeo de N, d: mapeo de S).

El mismo análisis puede ser aplicado a la imagen de campo claro y de mapeos elementales de la muestra HI30:70S (Figura II.3.1.1.6.3). En adición, en la imagen de campo claro puede observarse la presencia de partículas de menor tamaño, las cuales no exhiben una clara morfología “*core-shell*”, en acuerdo con lo observado previamente por TEM (Figura III.3.1.1.6.1). Al comparar dichas partículas en las imágenes de mapeo de elementos se encuentra que, además de carbono, éstas contienen N y S, indicando que están compuestas por ambos componentes poliméricos aunque estos no se encuentran distribuidos conformando una morfología definida dentro de la partícula.

III.3.1.7- Microscopía de contraste de fase (PCM)

Como se indicó anteriormente, la microscopía de fuerza atómica (AFM) en el modo pulso-fuerza es una técnica importante en el estudio morfológico de películas. Esta técnica,

además de la imagen topográfica, permite obtener mapas de dureza y adhesividad de la muestra estudiada, generando una imagen mecánica de la misma. Esto permite distinguir zonas de diferente comportamiento viscoelástico en el polímero, suministrando información adicional muchas veces no presente en las imágenes topográficas. Los resultados obtenidos para el híbrido HI70:30S antes y después del tratamiento térmico se muestran en la Figura III.3.1.1.7.1. En las imágenes topográficas puede observarse que el curado provoca una leve disminución de la rugosidad de la superficie de la película debido a la coalescencia del material por efecto del tratamiento térmico, sin provocar esto la segregación de los materiales que componen el híbrido a esta escala, lo cual puede ser confirmado en los mapas de dureza. En estos, se aprecia la presencia de dominios blandos (regiones amarillas) correspondientes a zonas de PU, rodeando a dominios duros conformados por AC (regiones marrones). Al realizar el tratamiento térmico, si bien se produce un cambio en el tamaño de estos dominios, se respeta el patrón observado sin registrarse regiones de acumulación de un material u otro. En el caso de la muestra HI30:70S (figura III.3.1.1.7.2), no se ven cambios en la rugosidad de la superficie antes y después del tratamiento térmico en cuanto a los valores registrados (es de 63 nm antes del curado y de 65 nm después del curado), no obstante el curado ejerce un efecto de coalescencia haciendo menos rugosas algunas zonas de la superficie. Nuevamente, de la observación de los mapas de dureza no se registra segregación de los materiales que componen el híbrido a esta escala.

Un detalle importante es que el tamaño de los dominios formados tanto en las topografías como en los mapas de dureza de ambas muestras es mayor en la muestra HI70:30S que en la muestra HI30:70S. Esto puede ser interpretado en base al mecanismo de formación de la película polimérica, la cual se forma por el empaquetamiento de las partículas de la dispersión a medida que se va evaporando el agua del sistema. Como el tamaño de las partículas de estos sistemas híbridos es diferente, los cuales son mayores para la muestra HI70:30S, es lógico pensar que esta muestra posee un tamaño de éstos dominios mayores que los de HI30:70S. Por otra parte, HI30:70S tiene mayor porcentaje del componente acrílico, el cual es más duro y por lo tanto tiene una menor tendencia a coalescer, lo cual puede explicar por qué para esta muestra es menor el cambio de rugosidad con el tratamiento térmico.

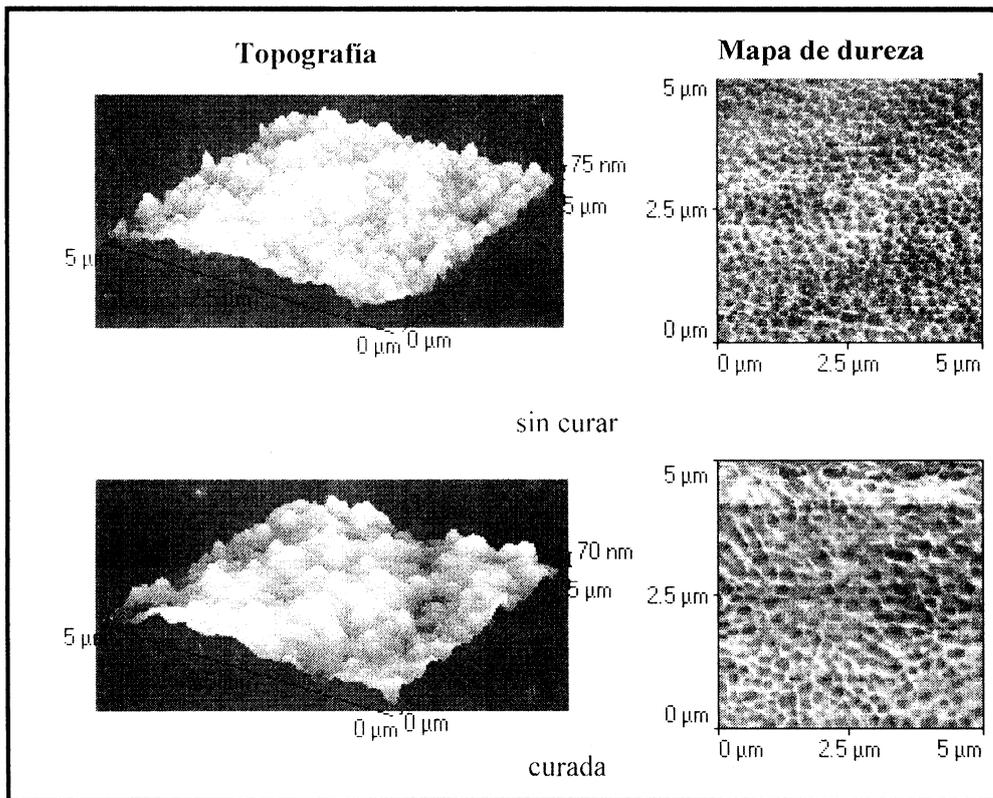


Figura III.3.1.1.7.1- imágenes de AFM del sistema híbrido HI70:30S antes y después del curado.

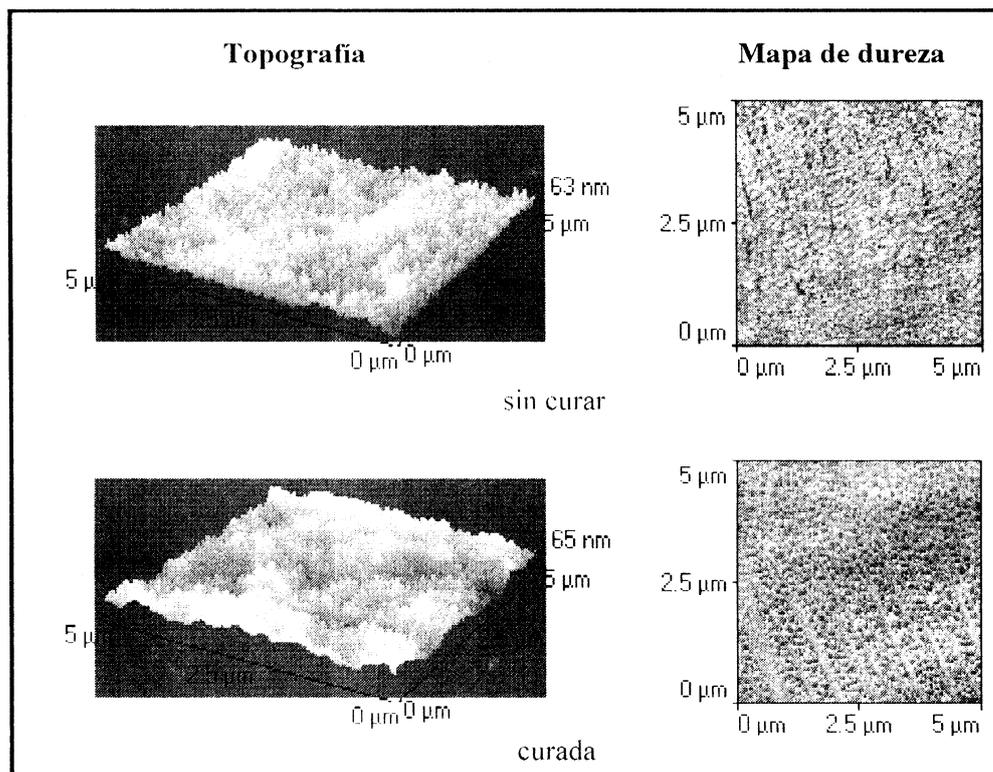


Figura III.3.1.1.7.2.- imágenes de AFM del sistema híbrido HI30:70 antes y después del curado.

III.3.1.8- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una de las técnicas ampliamente utilizada para determinar la separación de fases en un compuesto polimérico [lxxxvii]. La figura III.3.1.1.8 muestra las curvas de DSC del PU_{l-pol} y de AC empleados como extremos de referencia y de los sistemas híbridos sintetizados en presencia de surfactante. Típicamente, los poliuretanos presentan múltiples transiciones relacionadas con los segmentos duros (HS) y los segmentos blandos (SS). Dentro de ellas pueden ser citadas las transiciones vítreas de los segmentos flexibles o blandos (T_{g_s}) y rígidos (T_{g_h}), y la fusión de los segmentos flexibles y rígidos (T_{m_s} y T_{m_h} , respectivamente). Poliuretanos lineales presentan una primera endoterma correspondiente a la T_g de los segmentos blandos, seguida de una exoterma que indica la cristalización de esos segmentos. La endoterma siguiente es la fusión de los cristales recién formados [lxxxviii]. Muchas veces, la calorimetría diferencial de barrido (DSC) es poco sensible para detectar todas estas transiciones, en particular en sistemas con baja cristalinidad donde las transiciones se producen en un rango extenso de temperatura y por ende haciéndolas de difícil interpretación.

En este caso, el poliuretano polimerizado (Figura III.3.1.1.8, abajo) muestra una transición vítrea perteneciente a los SS (T_{g_s}) a $-29.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, una temperatura de fusión de los SS (T_{m_s}) a $33,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, y un punto de fusión de los HS (T_{m_h}) a aproximadamente $204\text{ }^{\circ}\text{C}$ [lxxxix, xc, xci, xcii, xciii, xciv]. Estos resultados demuestran la naturaleza segmentada de estos polímeros, los cuales están separados en fases amorfas de SS y dominios parcialmente cristalinas de HS. En base a que la T_g de los segmentos blandos en el polímero es mayor que la correspondiente al PPG1000 ($T_g = -75\text{ }^{\circ}\text{C} / -80\text{ }^{\circ}\text{C}$ [referencial]), la separación de fases entre SS y HS no es completa [xcv], indicando cierta afinidad entre dominios duros y blandos lo cual influye sobre la T_{g_s} por restricción del movimiento de las cadenas de PPG1000 por su interacción con los segmentos duros [xcvi]. Por otra parte, el polímero acrílico (Figura III.3.1.8, arriba) no presenta una T_g simple. Al menos dos transiciones son observadas: una transición definida a aproximadamente $-45\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una transición amplia a aproximadamente $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando la presencia de al menos dos tipos de polímeros y dejando en evidencia que este material no tiene una composición homogénea, debido posiblemente a algún cambio de la composición instantánea durante la síntesis de la dispersión debido a que la polimerización involucra un proceso batch y los monómeros poseen diferentes reactividades respecto de la polimerización radicalaria [xcvii,xcviii]. Consecuentemente, la T_g más baja corresponde a un

copolímero rico en *n*-BuA y la T_g mas alta corresponde a la principal composición del copolímero en la muestra, rico en MMA.

En la Figura III.3.1.8 es posible observar un cambio progresivo en las curvas DSC de los sistemas híbridos con el incremento el contenido de acrílico. A medida que el porcentaje de acrílico aumenta en el sistema, se observa cómo el perfil de las curvas cambia del aspecto general que posee en el PU_{I-pol} al perfil que exhibe el material AC. El agregado de un 10 % de acrílico al poliuretano provoca un ensanchamiento de la transición vítrea de los SS (T_{gs}) así como un corrimiento de T_{m_s} a valores de mayor temperatura. Esto, además de dar indicio de una buena interacción entre SS (ahora formados por PPG1000 y cadenas de acrílico) y HS y una baja segregación de fases en este sistema, también está relacionado posiblemente a un efecto del entrecruzamiento mayor presente en el sistema híbrido respecto de PU_{I-pol} lo cual reduce la movilidad de las cadenas [63 YU. xcix]. Observaciones similares pueden ser realizadas sobre la muestra HI70:30S, con la diferencia de que en este caso si bien la T_{m_s} ocurre a un valor de temperatura mayor que lo observado en el poliuretano, esta se observa a menor temperatura que la registrada para HI90:10S. En adición, la muestra con contenido de acrílico de 70 %p/p presenta una T_{gs} adicional a aproximadamente -75 °C, la cual puede atribuirse a una transición vítrea de segmentos de PPG1000 sin interacción, indicando posiblemente la pérdida de interacción entre los SS y HS del poliuretano por interacción de las cadenas acrílicas con los dominios duros del poliuretano.

En la muestra HI50:50S solamente la temperatura de fusión de los SS es bien definida mientras que la T_{gs} ubicada a -75 °C está ligeramente presente y las transiciones relacionadas a los HS no son observadas, indicando mediante esta técnica que éste es un material homogéneo [Ots.c.c]. No obstante, un cambio importante es observado cuando el contenido de acrílico es incrementado por encima del 70 %p/p. En HI30:70S una transición débil aparece alrededor de los 78,1 °C, y en HI10:90S se observa una transición bien definida alrededor de los 56,8 °C, las cuales no estaban presentes en las muestras con menor contenido de acrílico. Esto puede estar relacionado al componente acrílico, por lo que este nuevo cambio sugiere que a esta composición sucede una segregación de ambos materiales, con la presencia de dominios individuales de AC y de dominios de híbrido poliuretano/acrílico. En este sentido, las muestras HI30:70S y HI10:90S aparecen como un punto de inflexión en el comportamiento térmico, donde la detección de transiciones vítreas individuales correspondientes a los componentes individuales indica probablemente la segregación de esos materiales.

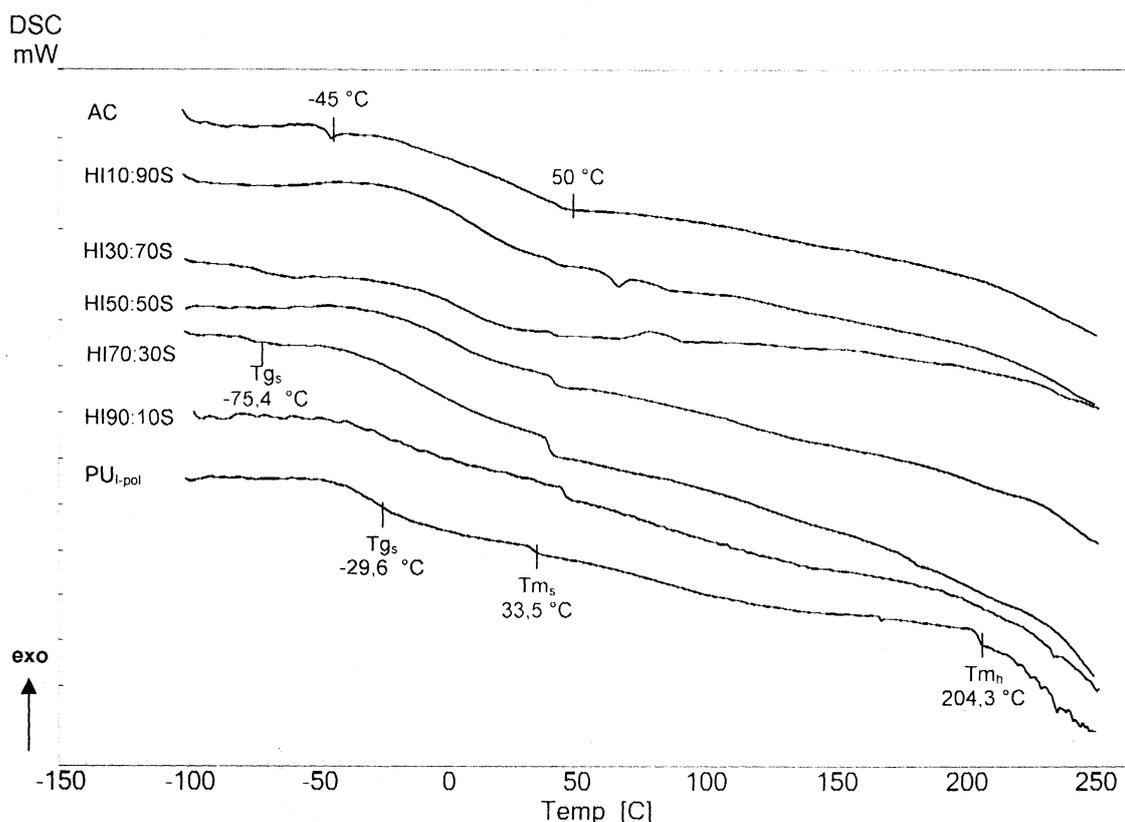


Figura III.3.1.1.8- Curvas de DSC de PU_{I-pol}, de AC y de los sistemas híbridos.

El hecho de que la transición vítrea del copolímero acrílico ocurre a temperaturas más altas que la observada en el acrílico puro, puede estar relacionado con el entrecruzamiento producido durante la polimerización en dispersión lo cual disminuye la movilidad de sus cadenas y está en acuerdo con los valores de fracción gel presentados previamente [cii]. El T_m observado en el poliuretano polimerizado no es observado en los sistemas híbridos, indicando que las cadenas de acrílico modifican el orden de los HS, lo cual está en acuerdo con los resultados de SAXS que se presentan a continuación. Por otra parte, se observa un cambio en la zona de temperaturas mayores a 200 °C indicando que posiblemente la temperatura de descomposición del poliuretano se ve afectada cuando se adiciona acrílico a su composición mediante la formación de un sistema híbrido, pero dicha observación debe ser confirmada mediante el estudio de estos sistemas mediante TGA.

III.3.1.9- Dispersión de rayos-X a bajos ángulos (SAXS)

Los experimentos de dispersión de rayos X a bajo ángulo proveen información sobre la distribución de fases de diferentes densidades electrónicas dentro de un material polimérico. La Figura III.3.1.1.9.1 y la figura III.3.1.1.9.2 muestran la intensidad dispersada

$I(q)$ vs q para el PU_{I-pol}, el AC y los sistemas híbridos con diferente contenido de acrílico antes y después del tratamiento térmico, respectivamente.

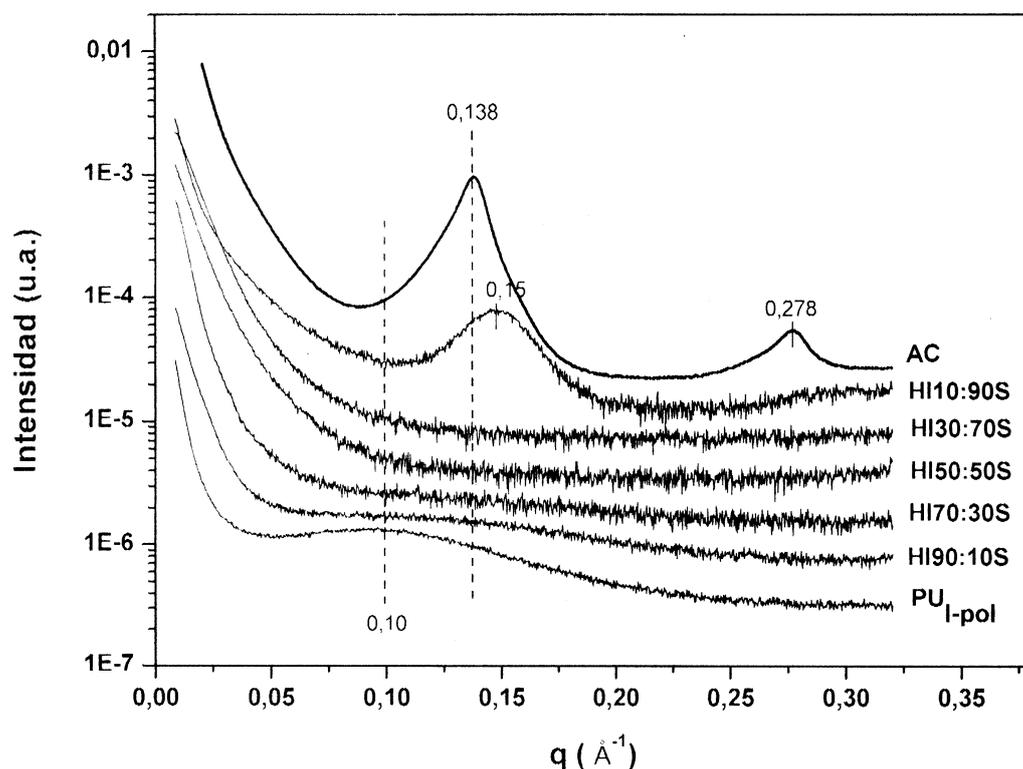


Figura III.3.1.1.9.1- Curvas de SAXS de PU_{I-pol}, de AC y de los híbridos antes del curado.

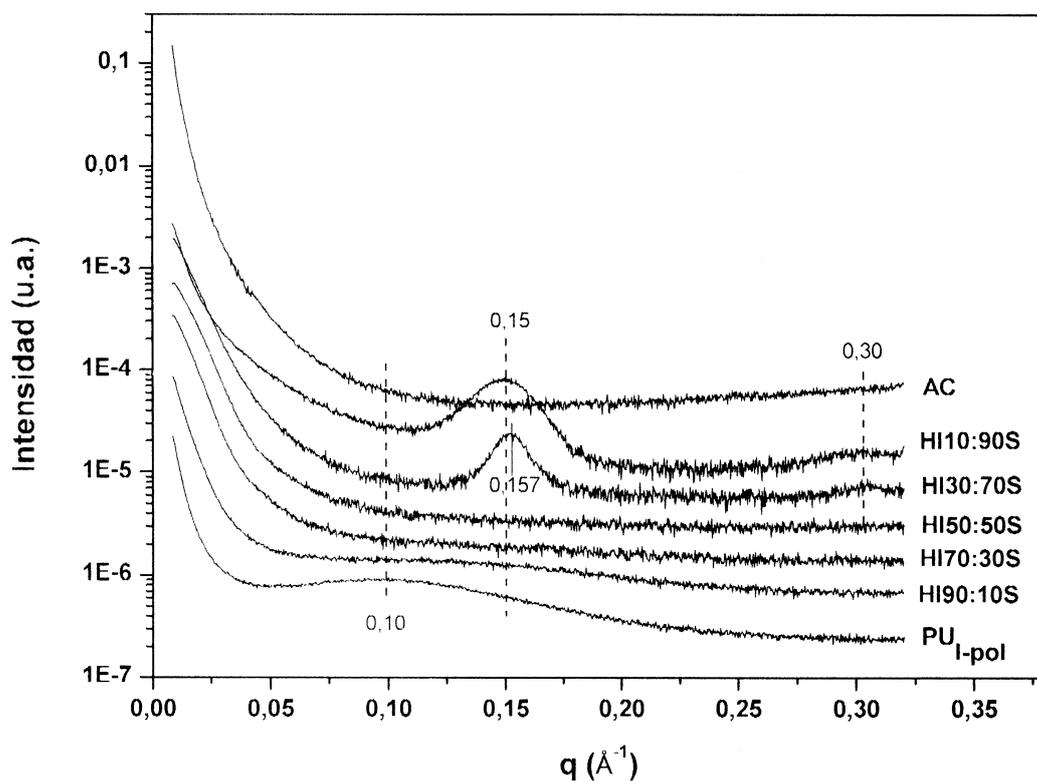


Figura III.3.1.1.9.2- Curvas de SAXS de PU_{I-pol}, de AC y de los híbridos después del curado.

El espectro SAXS de PU_{I-pol} presenta un máximo ancho característico a alrededor de $0,10 \text{ \AA}^{-1}$ debido a la separación de microfases entre los segmentos duros y blandos que componen sus cadenas ^[ciii]. Por la alta movilidad que poseen éstas, la morfología obtenida en la formación de la película a temperatura ambiente no cambia luego del curado ya que el material alcanza una completa coalescencia durante este proceso a esa temperatura, por lo cual su curva de SAXS no se ve afectada luego del tratamiento térmico. Por otra parte, el AC presenta dos picos ubicados a alrededor de $0,138 \text{ \AA}^{-1}$ y $0,278 \text{ \AA}^{-1}$ en la película formada a temperatura ambiente, los cuales están relacionados con la presencia de una interfase entre las partículas de látex y la tendencia del ácido acrílico a formar dominios cristalinos locales. Ambos picos no son observados luego del curado a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura III.3.1.1.9.2) en acuerdo con la temperatura de transición vítrea del copolímero acrílico, donde se espera la coalescencia total de las partículas de látex después del curado dando lugar a la pérdida de las interfaces entre ellas y los dominios de ácido acrílico.

Del estudio SAXS de las películas de sistemas híbridos, se deduce que la incorporación de acrílico al PU produce la disminución de la intensidad del máximo ubicado a $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ en el poliuretano puro, llegando al punto de que para la muestra HI50:50S se observa un espectro sin picos de dispersión tanto en la muestra sin curar como en la tratada térmicamente, lo cual está asociado a sistemas que presentan gran homogeneidad en acuerdo con los resultados de DSC presentados en la sección anterior. Al llegar a un 90 %p/p de contenido de acrílico, se observa en su espectro la presencia de un máximo de dispersión bien definido a un valor cercano al observado en el polímero AC ($0,15 \text{ \AA}^{-1}$), tanto en la muestra sin curar como en la muestra curada. Este tipo de curvas se atribuye a sistemas de dos fases, con interfases bien definidas y con contraste de densidad electrónica entre ambas. Esto indica que ésta muestra posee una separación entre dominios de poliuretano y acrílico, y que dicha separación de fases no se ve afectada por el tratamiento térmico. Para una composición de 90 % en peso del componente acrílico, el sistema se halla segregado antes del tratamiento térmico, lo que indica que la cantidad de acrílico adicionada supera la capacidad que las cadenas poliuretánicas pueden incorporar. No obstante, la muestra conteniendo 70% de acrílico reviste un caso particular. Esta presenta una curva homogénea antes del tratamiento térmico, pero luego del curado exhibe un máximo de dispersión a $q=0,157 \text{ \AA}^{-1}$. Esto indica que el tratamiento térmico en las condiciones descritas ($60 \text{ }^\circ\text{C}$, 48 h) induce la separación de fases en el sistema híbrido con un contenido de acrílico de 70 % p/p.

Por tal motivo, con el objeto de estudiar el cambio producido en el espectro SAXS de HI30:70S con el curado, se tomaron espectros de SAXS de dicha muestra realizando el

tratamiento térmico in-situ (estudio dinámico). En este experimento, una película de híbrido HI30:70S sin tratar térmicamente fue sometida a un aumento progresivo de la temperatura realizando en simultáneo las determinaciones de SAXS (Figura III.3.1.1.9.3). Si bien se detectó un leve aumento de la intensidad dispersada por el material al aumentar la temperatura, en ningún caso se observó la señal a $0,153 \text{ \AA}^{-1}$ correspondiente a la segregación de fases presente en la muestra curada a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 48 h (muestra HI30:70S, Figura III.3.1.1.9.2)

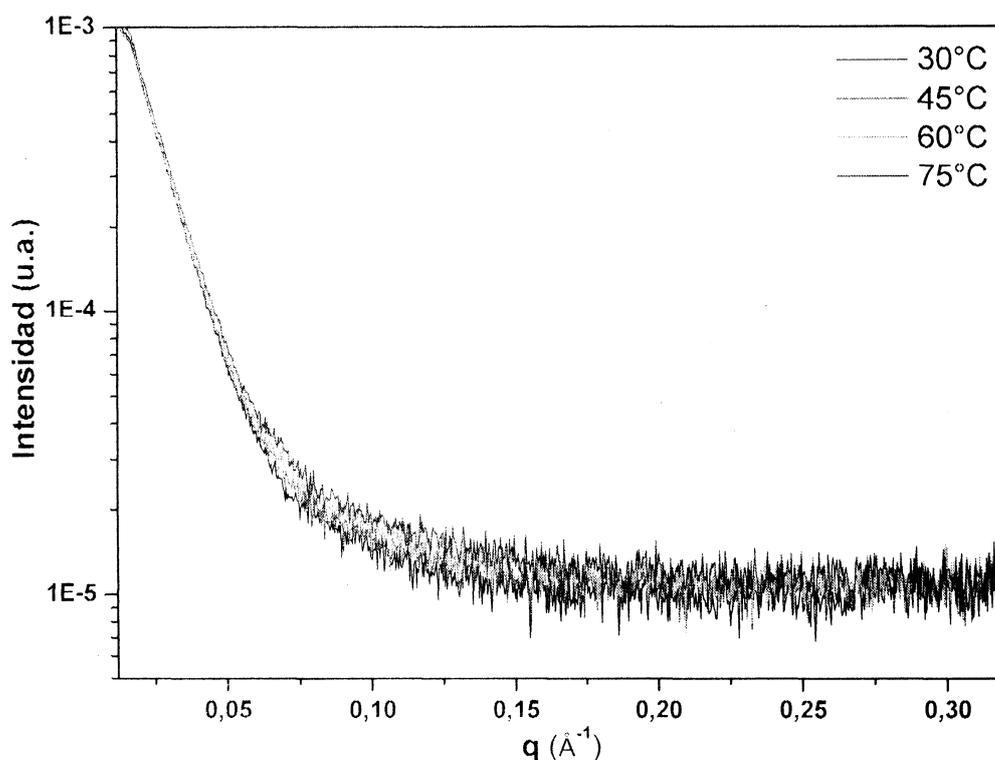


Figura III.3.1.1.9.3- Curvas SAXS de HI30:70S a diferentes temperaturas.

Por tal razón, se prepararon en el laboratorio muestras tratadas térmicamente a una temperatura fija y a diferentes tiempos de curado, las cuales fueron posteriormente estudiadas por SAXS. La Figura III.3.1.1.9.4 muestra las curvas de SAXS de una muestra de HI30:70S curada a 60°C durante 6h, 12h y 24h. En ella se observa que a las 24 hs de tratamiento térmico, aparecen dos señales características de la segregación de fase observada en la muestra curada 48 h ($q = 0.157 \text{ \AA}^{-1}$ y 0.313 \AA^{-1}). Estos resultados indican que la separación de fases en sistemas poliuretano/acrílico con alto contenido de acrílico requiere de una combinación tiempo-temperatura. La misma experiencia se realizó sobre una muestra del polímero AC, el cual exhibe, como era de esperar, un comportamiento contrario al observado en HI30:70S (Figura III.3.1.1.9.5). Antes del tratamiento térmico, aparece un pico agudo e intenso a $q = 0.138 \text{ \AA}^{-1}$ y $q = 0.277 \text{ \AA}^{-1}$. Con el tratamiento térmico, se observa la disminución

de la intensidad y a 36 h ésta ya no está presente. lo cual sugiere que se necesitan al menos 36 h de curado para garantizar la total coalescencia de éste sistema.

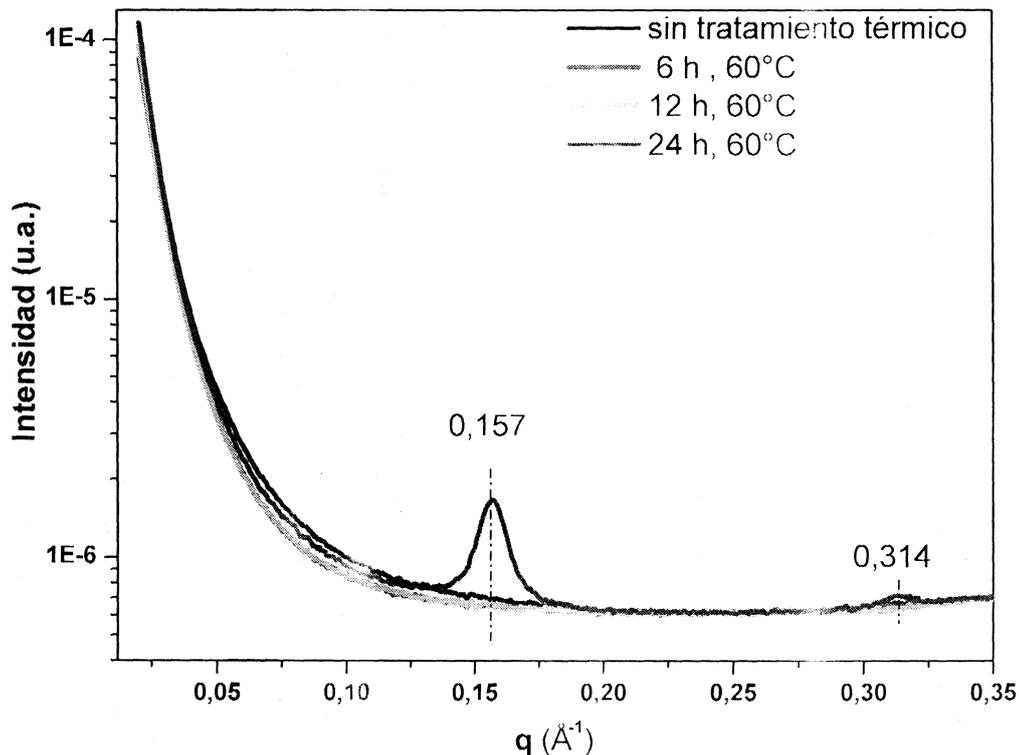


Figura III.3.1.1.9.4- Curvas SAXS de HI30:70S a diferentes tiempos de tratamiento térmico a 60°C.

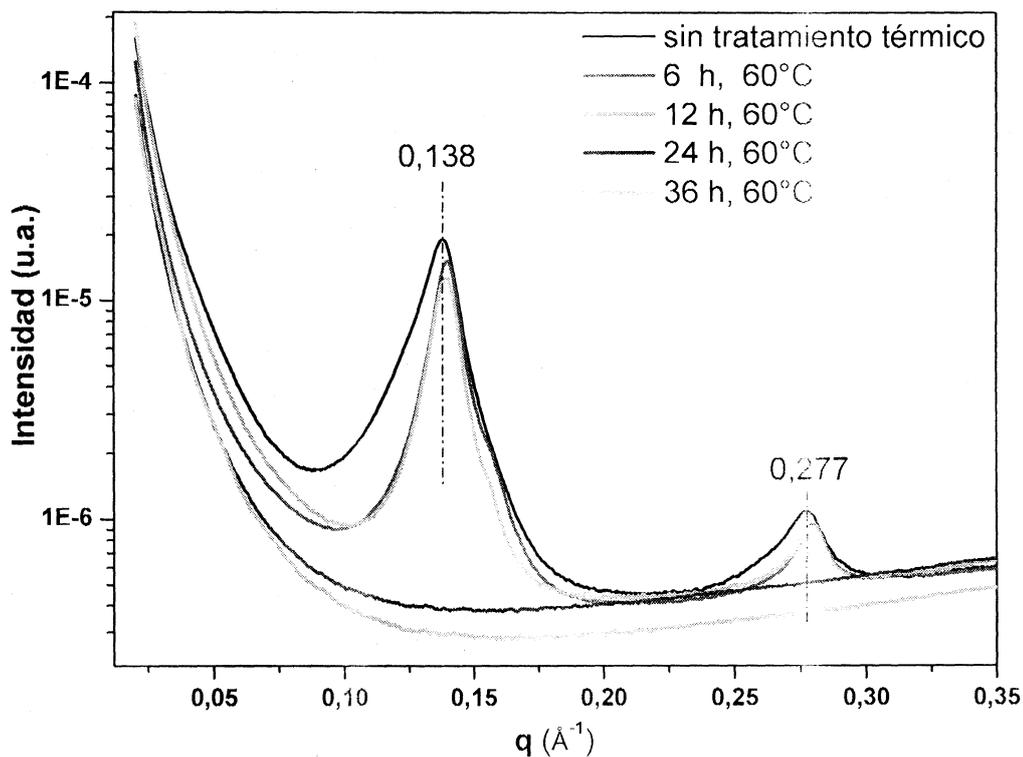
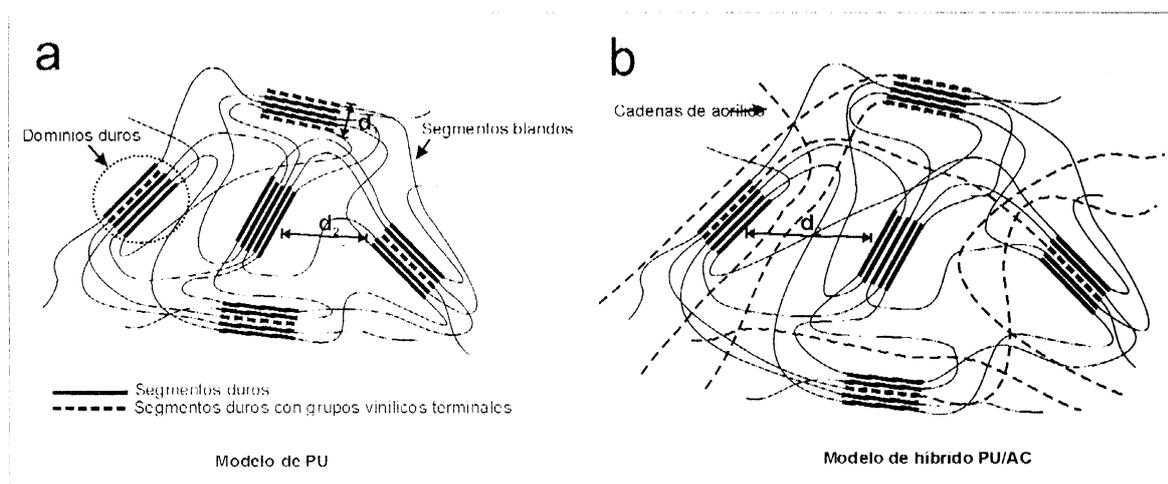


Figura III.3.1.1.9.5- Curvas SAXS de AC a diferentes tiempos de curado térmico a 60°C.

Como se indicó en la sección experimental, la posición de los picos de correlación se corresponde con distancias características dentro del material. La distancia interdominios (L), puede ser obtenida a partir de las curvas de SAXS mediante la aplicación de la ecuación de Bragg $L = 2\pi/q^*$, donde q^* corresponde al valor del máximo de intensidad. Así, el valor del espacio interdominio del poliuretano puro (es decir, la distancia entre dos dominios duros) es de aproximadamente 6.3 nm indicando que el IPDI promueve la formación de puentes de hidrógeno y la formación de un empaquetamiento eficiente entre los dominios duros. La incorporación del polímero acrílico tiende a modificar esta situación disminuyendo la intensidad de luz dispersada, llegando a una ausencia de picos en el sistema híbrido con contenido intermedio de acrílico. Esto sugiere que el polímero acrílico actúa como un extensor de cadena entre los dominios duros, dando distancias interdominios mayores en los sistemas híbridos. Una representación esquemática de la morfología del poliuretano y los sistemas híbridos con bajo contenido de acrílico consistente con los datos de SAXS se presenta en el Esquema III.3.1.1.9 [cit. de la Fuente, et al.].



Esquema III.3.1.1.9- Representación morfológica de poliuretano puro (a) y de sistema híbrido poliuretano/acrílico (b).

Para el AC, en base a sus máximos de dispersión se obtienen distancias interdominios de 4.5 nm ($q=0.138 \text{ \AA}^{-1}$) y 2.3 nm ($q=0.277 \text{ \AA}^{-1}$). Estas distancias pueden estar asociadas a la interfase entre las partículas que conforman la película. Observando los valores de los máximos de dispersión, puede verse que el pico ubicado a 0.277 \AA^{-1} es un múltiplo de la señal ubicada a 0.138 \AA^{-1} . Esto señala que la estructura que provoca ese máximo es repetitiva en el espacio, indicando que estamos en presencia de un material que presenta un alto orden. Con el

curado se ve que la posición de q se corre a mayores valores es decir a un tamaño de interfase menor.

De la misma manera, las distancias características calculadas para HI10:90S son 4,2 nm ($0,15 \text{ \AA}^{-1}$) antes y después del curado, y 4,1 nm ($0,153 \text{ \AA}^{-1}$) para HI30:70S después del curado. Estos valores, si bien son más bajos que los obtenidos para el AC, su proximidad con estos valores indican que estas fases son similares a la del componente acrílico.

III.3.1.10- Difracción de rayos-X a altos ángulos (WAXS)

Para investigar la microestructura del poliuretano con diferente contenido de acrílico, en adición a los experimentos de SAXS se realizaron medidas de dispersión de rayos X a altos ángulos (WAXS). Como se muestra en la Figura III.3.1.1.10.1, todas las muestras presentan curvas de WAXS similares con un pico de difracción grande y otro pequeño en torno a los 17° y 39° , respectivamente. El primero de los picos es muy ancho y pone en evidencia la presencia de fases poco ordenadas ya que estas señales son típicas de materiales poliméricos amorfos. Estos picos se corresponden con una distancia característica del material no cristalino de aproximadamente $0,4 - 0,5 \text{ nm}^{[cvi]}$. Mediante un análisis detenido de la Figura III.3.1.1.10.1 (muestras antes del curado térmico), se observa un pequeño corrimiento a valores mayores de 2θ del pico ubicado a 17° cuando el contenido de acrílico aumenta. En adición, se observa un aumento de la intensidad global para $2\theta < 15^\circ$ siguiendo la misma tendencia, como también una débil contribución que aparece para valores $2\theta = 30^\circ$, la cual está presente en la muestra AC. El tratamiento térmico de las muestras promueve cambios en las curvas de WAXS (Figura III.3.1.1.10.2), donde se ve la aparición de picos de dispersión cristalinos difusos en las muestras con un alto contenido de acrílico. En particular, en la muestra con 90% de acrílico (Figura III.3.1.1.10.2, curva HI10:90S), el pequeño corrimiento observado anteriormente y el hombro localizado $2\theta < 15^\circ$ no aparecen después del curado. En este caso, un pico definido es observado sobre el pico ancho ubicado a 18° , probablemente debido a la distinción entre las fases de poliuretano y acrílico en esta escala, luego del tratamiento térmico.

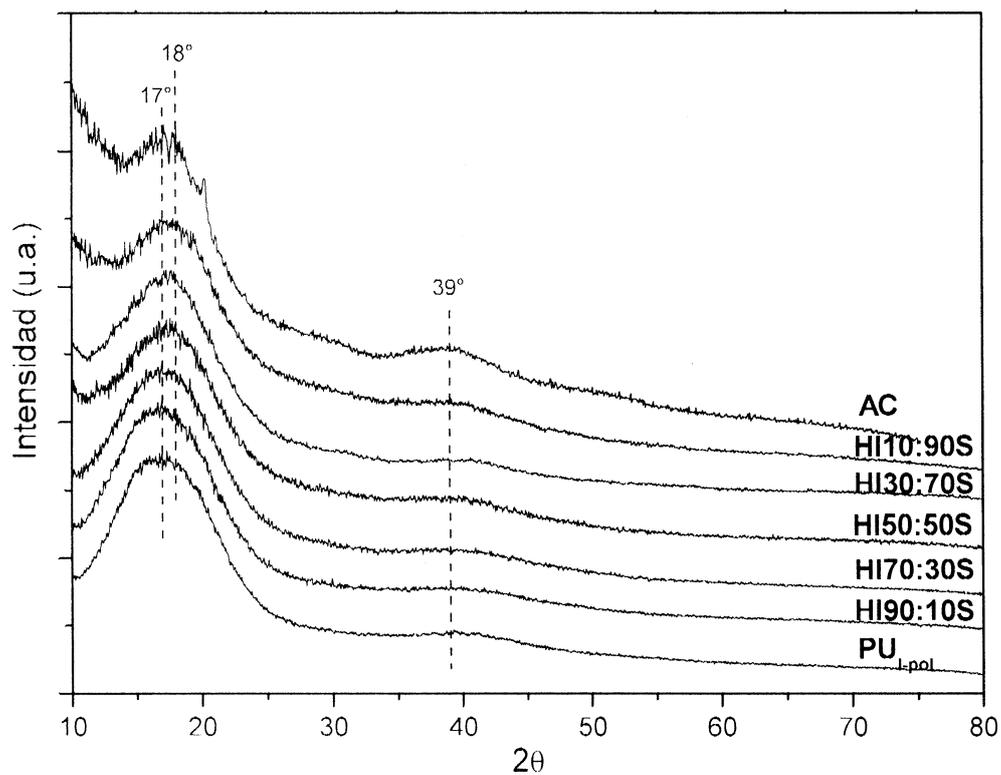


Figura III.3.1.1.10.1- Curvas de WAXS de PU_{I-pol}, de AC y de los sistemas híbridos antes del tratamiento térmico.

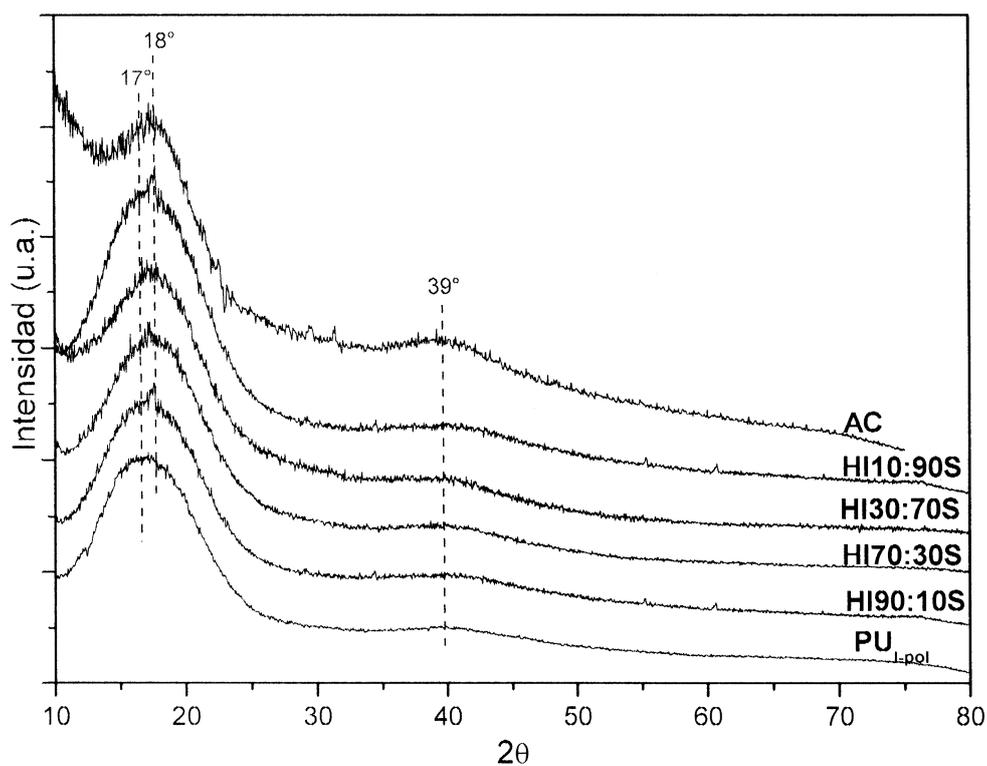


Figura III.3.1.1.10.2- Curvas de WAXS de PU_{I-pol}, de AC y de los sistemas híbridos después del tratamiento térmico.

III.3.1.1.11- Propiedades mecánicas de tracción

En esta sección se presenta y compara el comportamiento mecánico en tracción de los polímeros puros empleados como referencia y de los polímeros híbridos, antes y después del tratamiento térmico. La figura III.3.1.1.11.1 muestra las curvas tensión vs. deformación de las películas de PU_{I-pol}, de AC y de los híbridos poliuretano/acrílico sintetizados en presencia de SDS antes del curado. Las curvas análogas para las películas curadas se presentan en la figura III.3.1.1.11.2. La tabla III.3.1.1.11 muestra los valores del módulo de elasticidad (módulo de Young), y la elongación y tensión en la ruptura de las películas curadas y sin curar.

Los poliuretanos son conocidos por sus excelentes propiedades mecánicas, las cuales combinan la dureza y tenacidad con flexibilidad, incluso a bajas temperaturas. Esta característica se atribuye a la combinación de regiones duras y blandas en el polímero, y a los enlaces de puente de hidrógeno entre los enlaces uretano de las diferentes cadenas. En este caso particular, el poliuretano polimerizado (PU_{I-pol}) exhibe un valor de tensión en la ruptura de 10 MPa y de elongación en el punto de ruptura de 250 %, diferente de lo observado comúnmente en los poliuretanos lineales (PU_I ~ 1 MPa, 1200 %) debido posiblemente al grado de entrecruzamiento que exhibe este material por la reacción de polimerización de sus dobles enlaces terminales. Por otra parte, el polímero AC presenta un punto de cedencia a valores de baja elongación, seguido luego por un fenómeno de endurecimiento. La presencia de un punto de cedencia es característica de una estructura de dos fases, las cuales pueden deberse a la formación de copolímeros acrílicos de diferente composición durante la polimerización en acuerdo con los resultados de DSC. El máximo de tensión es cercano a 10 MPa y la elongación en la ruptura 500%.

Es bien conocida la importancia que tienen las uniones de hidrógeno sobre las propiedades físicas de los polímeros, y la incorporación de cantidades cada vez mayores de acrílico al poliuretano (o viceversa) produce cambios en estas uniones (ver resultados FTIR), dando como resultado cambios importantes en las propiedades de tracción. Al incorporar acrílico a un poliuretano, se observa la disminución progresiva de los parámetros característicos obtenidos a partir de las curvas de tensión-deformación hasta alcanzar un mínimo alrededor de las muestras de 50% - 70% en peso de contenido del componente acrílico, composición a partir de la cual los valores de los parámetros aumentan hasta alcanzar los valores registrados para el polímero AC.

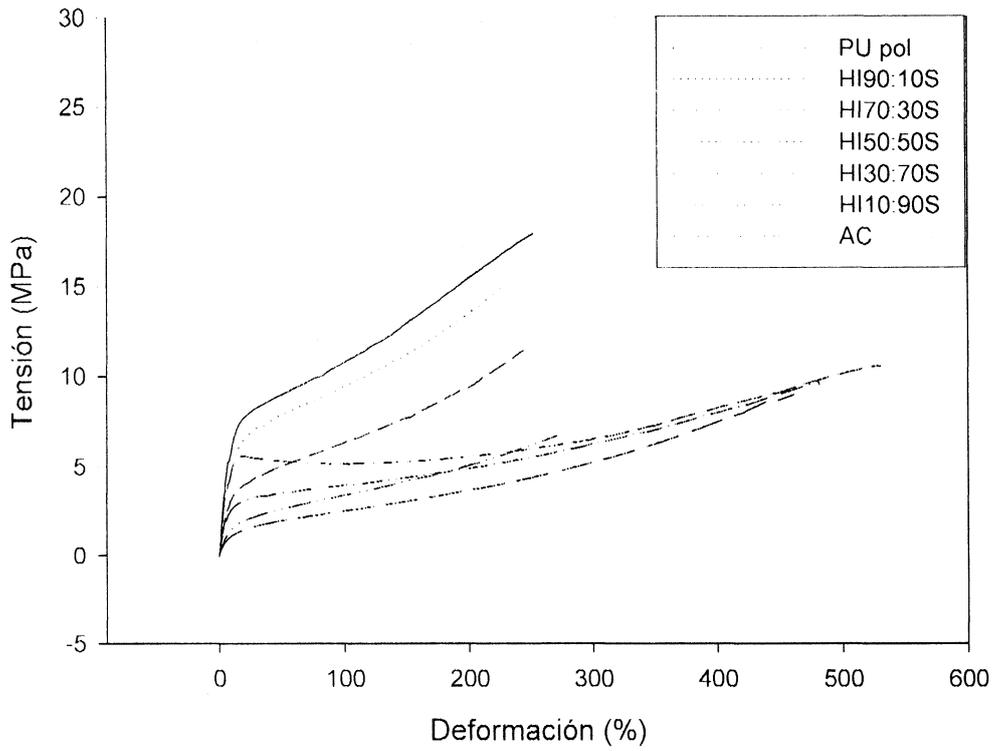


Figura III.3.1.1.11.1- Curvas tensión vs. deformación del poliuretano polimerizado, del polímero acrílico y de los sistemas híbridos antes del tratamiento térmico.

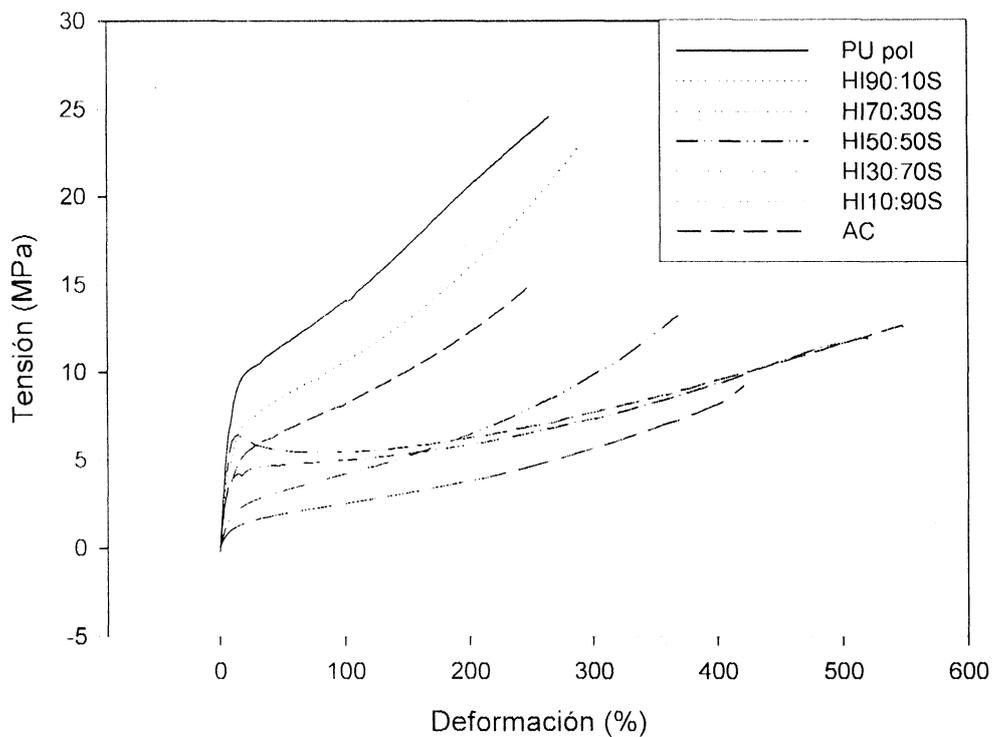


Figura III.3.1.1.11.2- Curvas tensión vs. deformación del poliuretano polimerizado, del polímero acrílico y de los sistemas híbridos antes del tratamiento térmico.

Las muestras que contienen 70% en peso de acrílico inclusive, se comportan en forma similar al acrílico puro, con valores de deformación en la ruptura similares a este sistema. Nuevamente, el híbrido con 70% de contenido de acrílico se comporta diferente y no sigue la tendencia observada en los demás casos, lo que indica un cambio en la morfología a esta composición. Por otra parte, no se observa un punto de cedencia en el poliuretano y en las muestras con contenido de acrílico de 10%, 30% y 50%, lo que indica que estos sistemas tienen una estructura de una fase. Todos estos resultados están en consonancia con la morfología observada por SAXS, los que indican que para sistemas con un alto contenido de acrílico la fase acrílica actúa como una matriz continua con inclusiones blandas (híbrido). Los polímeros híbridos preparados sin SDS (HI90:10, HI70:30, HI50:50) muestran la misma tendencia que los sistemas análogos (HI90:10S, HI70:30S, HI50:50S), pero con valores de deformación en la ruptura más altos que los polímeros sintetizados en presencia de surfactante.

Tabla III.3.1.1.11- Parámetros obtenidos a partir de las curvas de tensión-deformación de los sistemas preparados en base a IPDI.

Muestra	Elongación en la ruptura (%)		Módulo (MPa)		Tensión en la ruptura (MPa)	
	ac ^a	dc ^b	ac ^a	dc ^b	ac ^a	dc ^b
PU _{I-pol}	244	257	87,7	108,1	17,9	22,2
HI90:10S / HI90:10	227 / 270	289 / 290	68,5 / 55,9	83,8 / 78,4	14,5 / 15,6	23,2 / 21,7
HI70:30S / HI70:30	205 / 249	244 / 241	49,6 / 35,5	66,9 / 88,9	10,1 / 10,1	15,1 / 17,9
HI50:50S / HI50:50	251 / 307	369 / 335	21,8 / 20,1	22,0 / 34,8	6,9 / 8,2	14,1 / 13,9
HI30:70S	420	421	10,9	11,2	8,1	9,2
HI10:90S	490	518	49,6	54,0	10,1	12,1
AC	505	535	103,9	112,7	10,3	13,6

^a antes del curado ; ^b después del curado

Para las muestras curadas, a pesar de que todos los parámetros exhiben un aumento con el tratamiento térmico, se observa un interesante efecto sobre la deformación y la tensión en la ruptura. En estos casos, el incremento en los parámetros con el curado es notable para HI50:50S, pero es menos importante para HI30:70S y HI10:90S, los cuales permanecen prácticamente constantes. Al igual que lo observado en los resultados de SAXS, estas muestras poseen un comportamiento distinto y esto probablemente está relacionado con cambios en la morfología de los polímeros. Los primeros sistemas de la serie con 10 %p/p, 30 %p/p y 50 %p/p de contenido de acrílico (HI90:10S, HI70:30S y HI50:50S) se comportan como materiales homogéneos que, luego del tratamiento térmico, experimentan una mejora en el empaquetamiento de las cadenas y forman una estructura muy regular. Por otro lado,

muestras con un mayor contenido de acrílico (HI30:70S y HI10:90S) se comportan como sistemas separados en fases y el tratamiento térmico no provocaría cambios relevantes en la estructura, razón por la cual las propiedades de resistencia a la tracción de estos sistemas no se ven afectadas en la misma extensión que los anteriores.

Un detalle importante para destacar es el hecho de que los sistemas híbridos no presentan un comportamiento lineal cuando se incrementa el contenido de acrílico. Esto demuestra una desviación respecto del comportamiento de un sistema de mezcla ideal, en el cual se esperaría un cambio gradual del comportamiento de un extremo hasta el otro (del poliuretano al acrílico). Esto sugiere la presencia de un mecanismo de interacción entre los segmentos duros y los segmentos blandos de ambos componentes que se ve afectado por la presencia del componente acrílico de una forma no lineal.

III.3.1.12- Dureza Buccholz

Los valores de dureza superficial de los sistemas preparados en base al isocianato IPDI antes y después del tratamiento térmico se presentan en las Figuras III.3.1.1.12.1 y la Figura III.3.1.1.12.2, respectivamente. Como puede observarse, la adición de un 10 %p/p de componente acrílico produce un aumento de este parámetro, pero al incrementar aún más el contenido de acrílico se observa una disminución de la dureza alcanzando un mínimo en la muestra HI30:70S, la cual se comporta nuevamente como un punto de inflexión en el comportamiento. Al incrementar el contenido de acrílico al 90 %p/p, los valores tienden hacia el comportamiento del AC puro. Las muestras sintetizadas sin surfactante presentan la misma tendencia que sus análogas sintetizadas en presencia del mismo.

Cuando estas muestras son tratadas térmicamente, se observa un aumento de la dureza Buchholz para los polímeros puros como también para las muestras de híbridos con contenido de acrílico hasta el 50 %p/p. Esto no es así para HI30:70S y HI10:90S, lo cual puede estar relacionado a que estos sistemas presentan separación de fases y el curado térmico no mejora el empaquetamiento de las cadenas poliméricas en los mismos, lo cual es consistente con los resultados de propiedades mecánicas presentados en la sección anterior.

Nuevamente y en acuerdo con lo hallado en las propiedades mecánicas, el comportamiento de este parámetro no es lineal de un extremo al otro de la composición, tanto para las muestras sin tratamiento térmico como para las muestras curadas, indicando para estos sistemas una desviación del comportamiento de mezcla ideal.

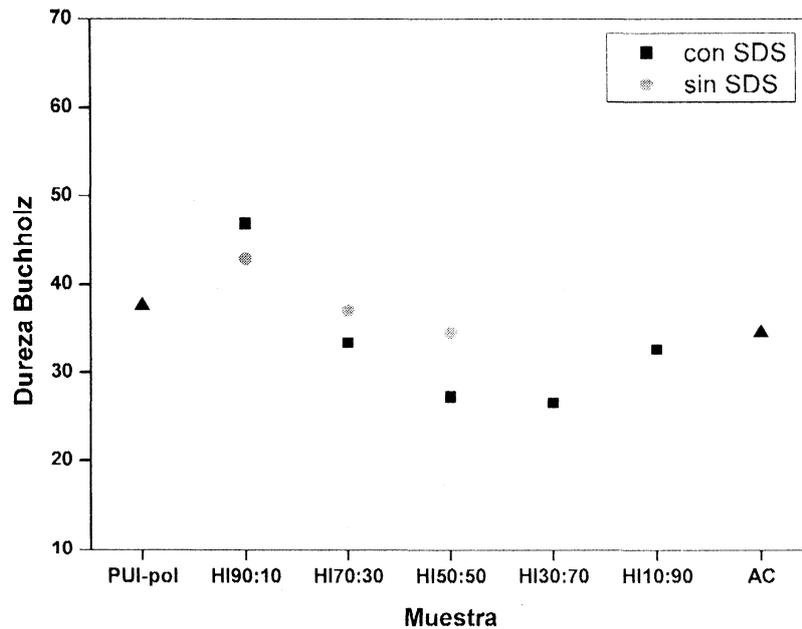


Figura III.3.1.1.12.1- Dureza Buchholz de PU_{1-pol}, de AC y de las muestras híbridas sin curar.

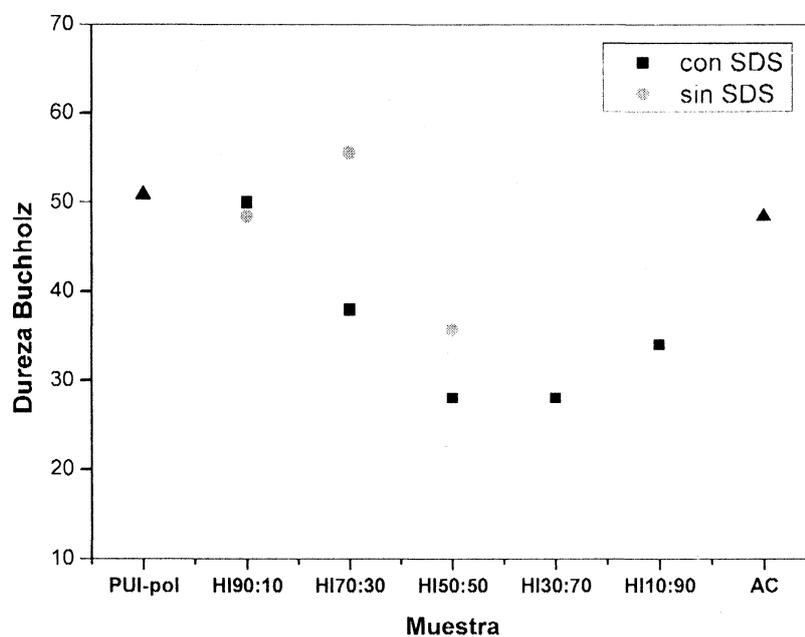


Figura III.3.1.1.12.2- Dureza Buchholz de PU_{1-pol}, de AC y de las muestras híbridas curadas.

III.3.1.13- Dureza al lápiz

La dureza al lápiz para las muestras sin curar (Figura III.3.1.1.13) muestra la misma tendencia que los resultados de dureza Buchholz presentados anteriormente. Las muestras sin curar presentan rangos de dureza al lápiz similares a los de las muestras curadas, posiblemente a que esta técnica no es sensible a los cambios de este parámetro producidos en el material durante el tratamiento térmico para estos sistemas en particular. Sin embargo es de destacar

que los mismos también reflejan el comportamiento no lineal del parámetro en estudio de un extremo al otro de la composición.

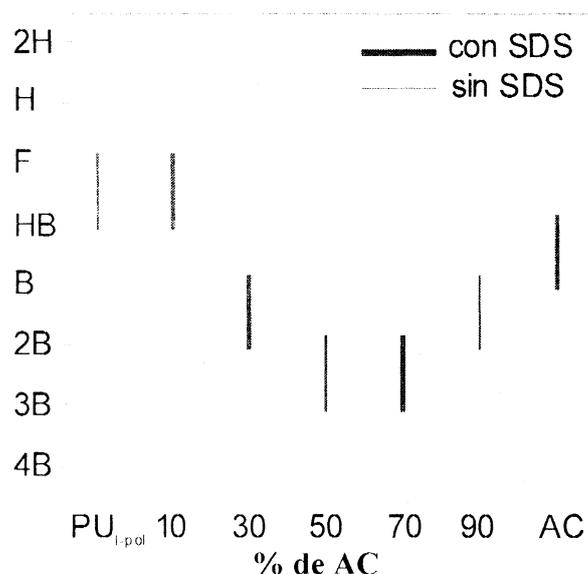


Figura III.3.1.1.13- Dureza al lápiz de PU_{1-pol}, de AC y de las muestras híbridas sin curar.

III.3.1.1.14- Rugosidad

La rugosidad media aritmética de las películas sin curar de PU_{1-pol}, AC y de los sistemas híbridos sintetizados en presencia y ausencia del surfactante se presentan en la Figura III.3.1.1.14.1. Al incrementar el contenido de acrílico, la rugosidad del sistema aumenta hasta llegar a un máximo en HI50:50S, disminuyendo luego hasta llegar al valor del polímero acrílico. La misma tendencia se observa para las muestras sintetizadas sin SDS, aunque en este caso los valores de Ra son mucho más bajos que los registrados para los sistemas con SDS.

Al realizar el curado térmico (Figura III.3.1.1.14.2), los valores del parámetro Ra disminuyen notablemente para las muestras HI70:30SDS y HI50:50SDS acercándose estos valores a los registrados para HI70:30 y HI50:50, indicando que el curado térmico produce la coalescencia del sistema, mejorando el empaque de las partículas y por lo tanto reduciendo su rugosidad. Estos resultados están en acuerdo con lo observado en las imágenes de topografía, donde se observó un cambio notable en la rugosidad de la muestra HI70:30S, pero siendo este cambio mucho menor para HI30:70S, lo cual está relacionado con el contenido de acrílico de estos sistemas.

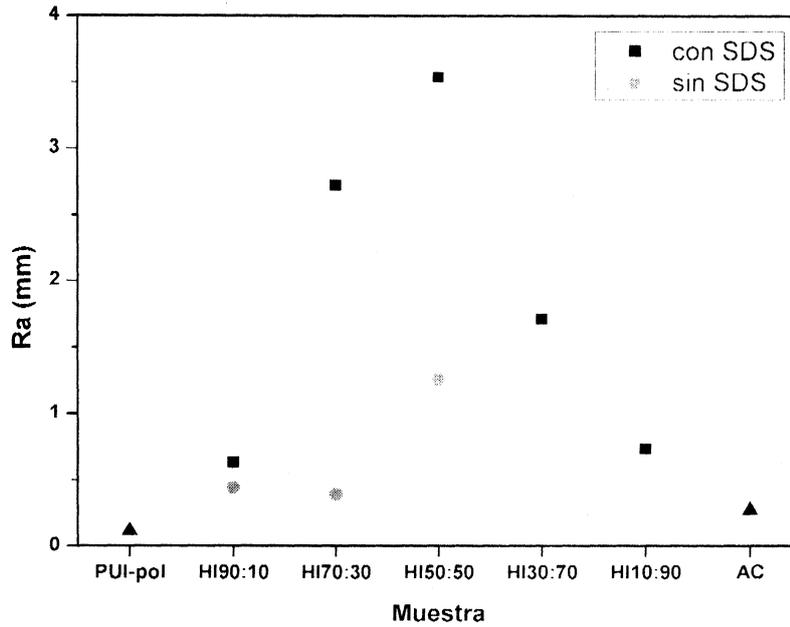


Figura III.3.1.1.14.1- Rugosidad media aritmética del PU_{I-pol}, de AC y de las muestras híbridas sin curar.

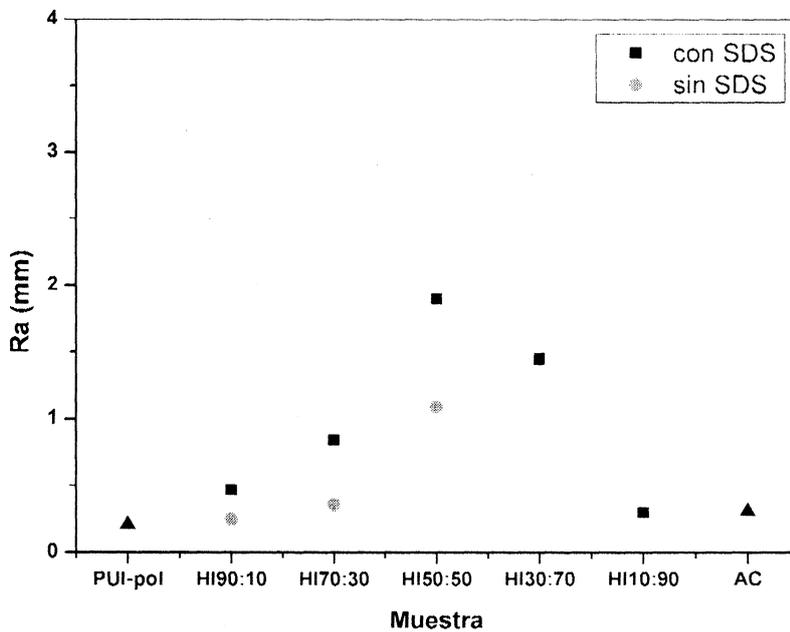


Figura III.3.1.1.14.2- Rugosidad media aritmética del PU_{I-pol}, de AC y de las muestras híbridas curadas.

III.3.1.2-Mezclas físicas

III.3.1.2.1- Sistemas preparados

A partir de la mezcla de la dispersión poliuretánica pura (PU_{I-pol}) con la dispersión acrílica pura (AC) mediante el procedimiento descrito en la sección experimental, se

prepararon dispersiones estables de poliuretano/acrílico con un contenido de sólidos de aproximadamente 30 %p/p. Todas las dispersiones mezclas forman películas continuas por *casting* de las mismas sobre superficies de vidrio y teflón.

III.3.1.2.2 – Fracción gel

A diferencia de lo observado en los sistemas híbridos, la fracción gel de las mezclas físicas disminuye a medida que se aumenta el contenido de acrílico (Figura III.3.1.2.2). Esto está relacionado directamente al contenido de poliuretano en la mezcla, ya que éste es el material que presenta un nivel de entrecruzamiento antes de la preparación de las dispersiones. Los valores medidos son ligeramente superiores a los valores esperados para el caso de una mezcla ideal (sobre todo a altos contenidos de acrílico), caso en el cual los valores de fracción gel deberían variar linealmente entre los valores de fracción gel de PU_{I-pol} y AC. Este desvío positivo de la ley de mezcla ideal indica que existe algún tipo de interacción entre los componentes poliméricos que conforman la muestra. De todas formas, el comportamiento diferente entre los sistemas híbridos y los sistemas mezcla muestra claramente que, si bien ambos se encuentran compuestos por los mismos componentes de partida, éstos conforman materiales con características bien diferenciadas.

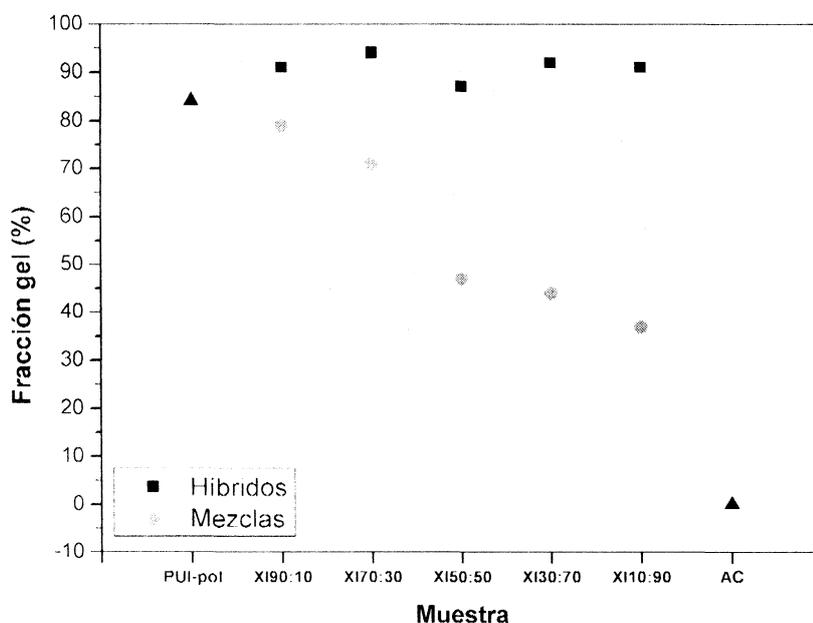


Figura III.3.1.2.2- Fracción gel de PU_{I-pol}, AC, mezclas físicas y sus respectivos híbridos.

III.3.1.2.3- Espectroscopia UV-Visible

De manera análoga a lo observado en los sistemas híbridos, las películas de mezclas de poliuretano/acrílico exhiben una baja absorbancia en la región de 400 – 800 nm (Figura III.3.1.2.3), pero a diferencia del comportamiento registrado en los sistemas híbridos (aumento de la intensidad de este hombro hasta HI50:50S), se ve un cambio gradual en esta banda a medida que el contenido de acrílico aumenta. Esta diferencia puede estar relacionada a que la interacción entre ambos componentes es menor en estos sistemas respecto de los híbridos. Los espectros UV-Visible de las muestras curadas son similares a los de las muestras sin tratamiento térmico.

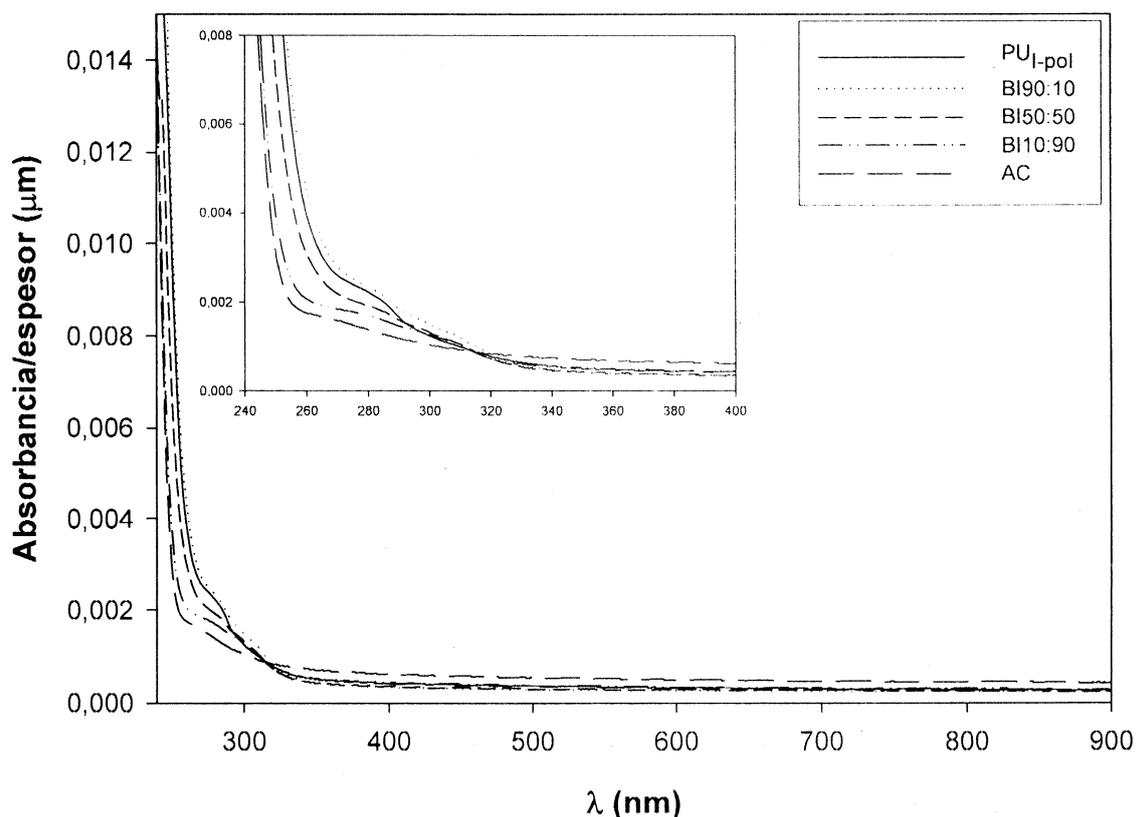


Figura III.3.1.2.3- Espectros UV-Visible de PU₁-pol, de AC y de las mezclas físicas sin tratamiento térmico. La ampliación muestra la región 240 - 400 nm.

III.3.1.2.4- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros FTIR de PU₁-pol y AC ya fueron descritos previamente. En los sistemas mezcla, al igual que en los híbridos, los espectros son resultado de la combinación de las bandas de los componentes poliuretánico y acrílico puros pero, a diferencia de los anteriores, no se observan corrimientos en la región del estiramiento N-H (Figura III.3.1.2.4.1).

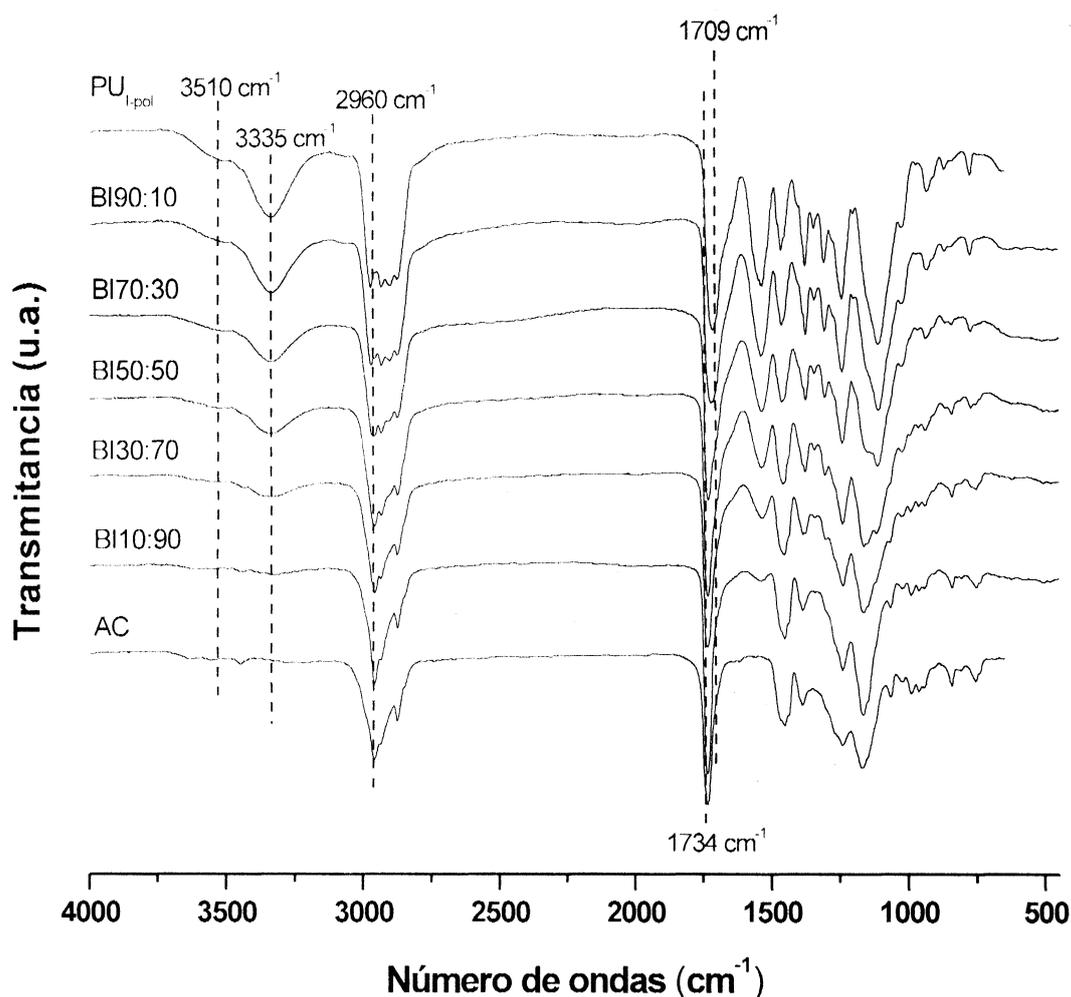


Figura III.3.1.2.4.1- Espectros FTIR de PU_{1-pol}, de AC y de las mezclas físicas.

Para realizar una comparación más detallada de estas diferencias, en la Figura III.3.1.2.4.2(a) se presentan los espectros FTIR de PU_{1-pol}, AC, del sistema híbrido HI50:50S y de la mezcla física BI50:50. Con el aumento del contenido de acrílico, en el sistema se produce un corrimiento a mayor número de ondas en las bandas de estiramiento NH, lo cual se ve claramente en el espectro de la muestra HI50:50S. Este comportamiento no es observado para BI50:50, en la cual la posición de la banda de estiramiento NH se encuentra localizada en el mismo lugar que en el poliuretano. Analizando esta banda en detalle (Figura III.3.2.4.2(b), región ampliada 3800 – 3100 cm⁻¹) se puede apreciar con mayor claridad lo dicho anteriormente. Por otra parte, si bien en los sistemas mezcla se observa un corrimiento de la banda de estiramiento C=O desde el valor del PU_{1-pol} (1709 cm⁻¹) hasta la posición que ocupa en el AC (1734 cm⁻¹) de manera análoga a lo observado en los sistemas híbridos, cuando estas bandas son comparadas en detalle (figura III.3.1.2.4.2(b), región ampliada 1780 – 1650 cm⁻¹) se percibe nuevamente que el sistema híbrido posee un pequeño desplazamiento

hacia la región de frecuencia de C=O no enlazado respecto del sistema mezcla, lo cual está en acuerdo con lo observado en la región de la banda de estiramiento N-H.

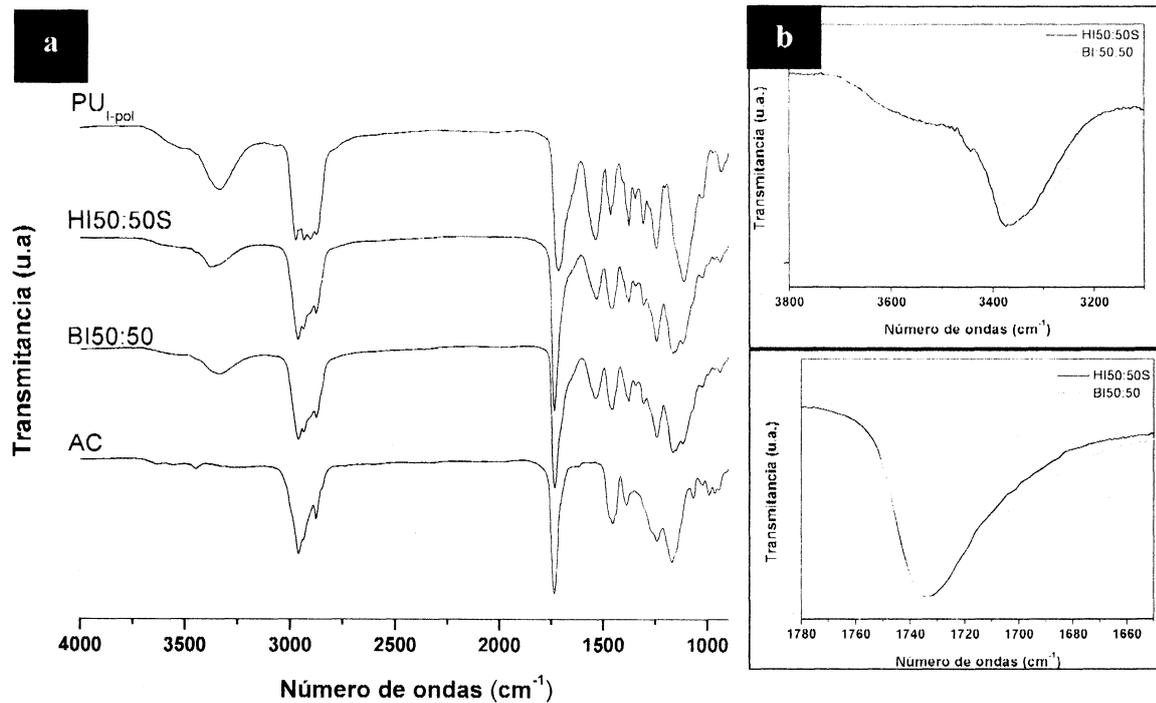


Figura III.3.1.2.4.2- a) Espectros de FTIR de PU_{I-pol}, de AC y de los sistemas HI50:50S y BI50:50. **b)** Ampliación de los espectros FTIR de los sistemas HI50:50S y BI50:50 en la región de la banda de estiramiento N-H y C=O.

Estas observaciones ponen de manifiesto que la interacción entre el componente poliuretánico y el acrílico en ambos sistemas (híbridos y mezcla) es diferente. En el sistema híbrido, las cadenas de acrílico logran interpenetrarse entre las cadenas de poliuretano, por lo cual logran romper las interacciones de puente de hidrógeno entre los segmentos duros (enlaces uretanos) del poliuretano, aumentando de esta manera la intensidad de la banda correspondiente al estiramiento de los grupos N-H no enlazados y C=O no enlazados, los que se ubican a mayor número de ondas. Esta interpenetración se ve dificultada en las mezclas físicas, por lo que el espectro resultante para estos sistemas es simplemente la adición de los espectros de los polímeros puros.

III.3.1.2.5- Microscopía TEM

La imagen TEM de los sistemas híbridos muestra la presencia de partículas con morfologías “*core-shell*”, las cuales surgen del método de síntesis empleado según se explicó

en la sección anterior. En el caso de las mezclas físicas (Figura III.3.1.2.5), como es de esperar, no se observa la presencia de partículas con morfología “*core-shell*”. En su lugar, es apreciable la existencia de partículas con dos tamaños bien diferenciados. En base a los resultados obtenidos para los tamaños de partículas de las dispersiones puras mediante DLS, se puede indicar que las más grandes pertenecen a las partículas poliuretánicas y las más pequeñas a las partículas de acrílico.

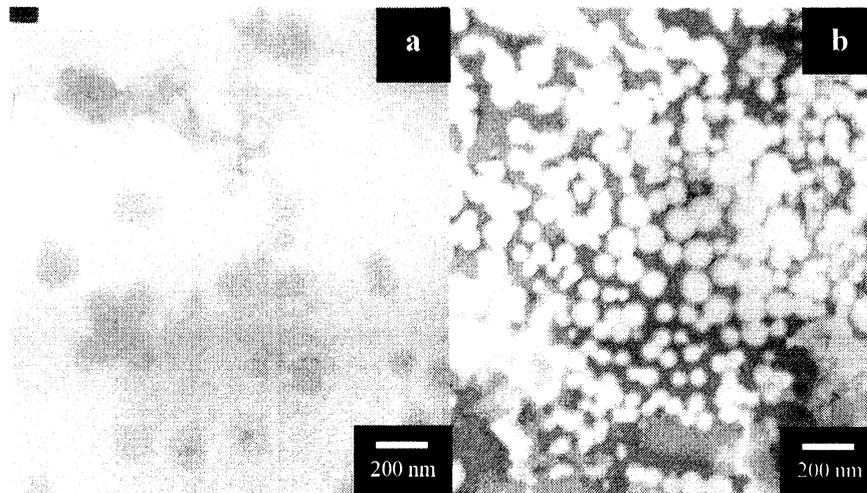


Figura III.3.1.2.5- Imágenes de TEM de la muestra HI50:50S y de la mezcla física BI50:50 con tinción negativa.

III.3.1.2.6- Microscopía de contraste de fase (PCM)

Las imágenes de topografía y dureza para la mezcla física BI70:30 se presentan en la Figura III.3.1.2.6. La imagen de topografía muestra una superficie plana, de alta calidad y de rugosidad inferior a lo observado en los sistemas híbridos. Sin embargo, al observar su mapa de dureza se detectan al menos tres regiones: una dura (zonas marrones), una blanda (zonas amarillas) y una zona de dureza intermedia. Esto indica que en las mezclas físicas, los polímeros que componen el material se encuentran separados a esta escala conformando regiones de acumulación de los componentes por separado, constituyendo este aspecto un comportamiento diferente frente a los sistemas híbridos. Los resultados están en acuerdo con las imágenes de TEM, en los cuales se ve que los híbridos poseen ambos materiales en cada partícula mientras que las mezclas están conformadas por partículas de los componentes individuales, trasladándose esta característica a las películas que se forman a partir de las dispersiones. Esta heterogeneidad no es deseada en materiales destinados a recubrimientos debido a que, en los límites entre las regiones duras y blandas, el material trabaja diferente por

poseer comportamientos mecánicos bien diferenciados. lo que potencialmente conlleva a la fractura del material y la consecuente exposición a la atmósfera de la superficie revestida.

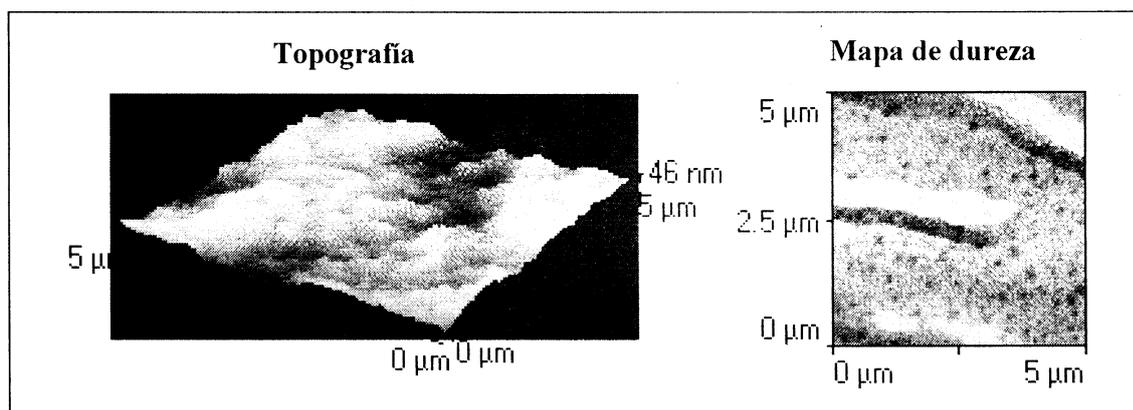


Figura III.3.1.2.6- Topografía y mapa de dureza de la mezcla BI30:70.

III.3.1.2.7- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Figura III.3.1.2.7 muestra las curvas de DSC del poliuretano polimerizado, del polímero acrílico, de las mezclas físicas BI90:10, BI50:50 y BI10:90, y los correspondientes sistemas híbridos para su comparación. Las transiciones presentes en PU_{1-pol}, el AC y los sistemas híbridos ya fueron discutidas con anterioridad. En cuanto a las mezclas físicas, para BI90:10 no se detectan cambios en la posición de T_gs pero sí se distingue un corrimiento a mayores temperaturas en T_ms, aunque este no alcanza los valores registrados para HI90:10S. Algo similar ocurre para BI50:50, donde T_gs no registra ningún corrimiento (la transición es de menor intensidad, probablemente debido a estar presente el poliuretano en menor cantidad respecto de la muestra anterior) aunque no se detecta ninguna transición en la zona de T_ms. En su lugar, aparece una transición amplia alrededor de los 50 °C similar a la observada en el acrílico. Por otra parte, en BI10:90 no se encuentran las transiciones T_gs y T_ms, pero sí aparece la transición amplia observada previamente para BI50:50. Por otra parte, al analizar las curvas de BI90:10, BI50:50 y BI10:90 en la región de altas temperaturas, se encuentra que éstas exhiben un comportamiento similar al registrado para el poliuretano y diferente del presentado por los sistemas híbridos. Esta observación, en adición con las indicadas anteriormente para la zona de bajas temperaturas, sugiere que en las mezclas físicas las curvas presentan características relacionadas con los materiales que las componen, demostrando que en estos sistemas existe una marcada separación de fases entre el componente poliuretánico y el acrílico.

DSC
mW

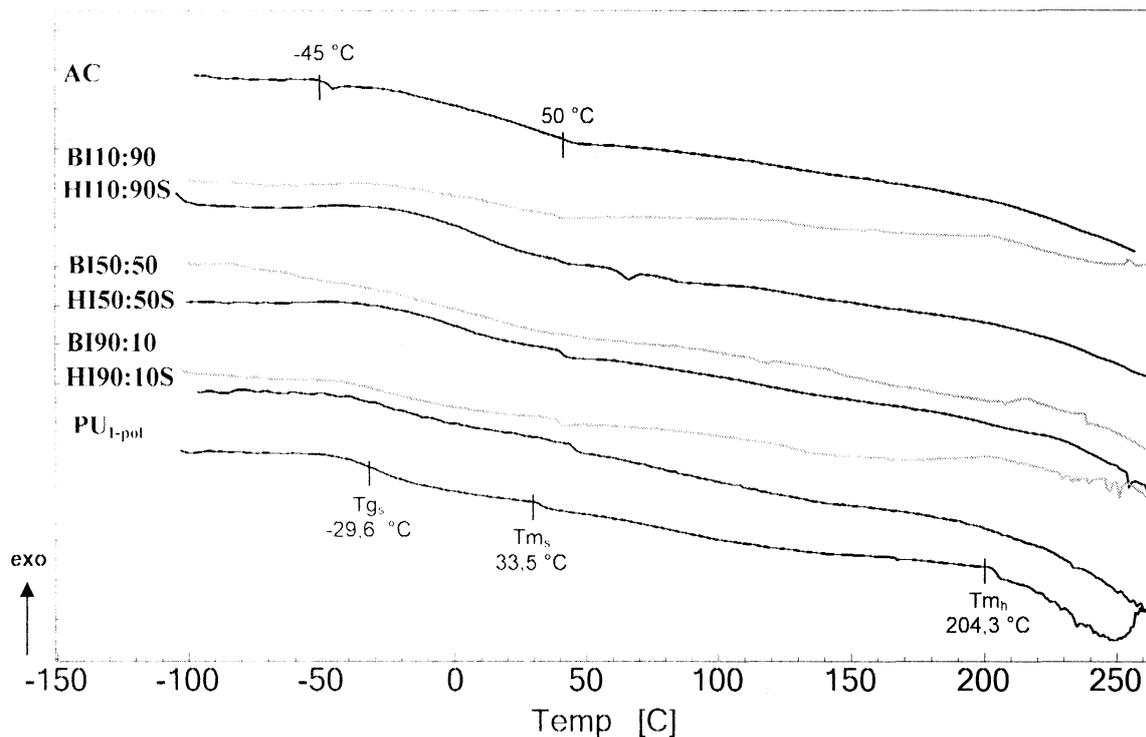


Figura III.3.1.2.7- Curvas de DSC de PU_{I-pol}, de AC, de las mezclas físicas BI90:10, BI50:50 y BI10:90 y de los correspondientes sistemas híbridos.

III.3.1.2.8- Dispersión de rayos-X a bajos ángulos (SAXS).

La Figura III.3.1.2.8.1 muestra la intensidad dispersada $I(q)$ vs. q de las películas sin curar de las mezclas físicas BI90:10, BI50:50 y BI10:90 en conjunto con PU_{I-pol}, de AC, y de los sistemas híbridos HI90:10S, HI50:50S y HI10:90S. A diferencia de los sistemas híbridos, la incorporación de acrílico en las mezclas físicas no produce la disminución de la intensidad del máximo de dispersión localizado a $q=0.1 \text{ \AA}^{-1}$. Esto está relacionado con la baja interpenetración de los componentes poliuretánico y acrílico que conforman los sistemas mezcla. Esta interacción es mayor en los sistemas híbridos donde el polímero acrílico se introduce o intercala entre las cadenas de poliuretano aumentando las distancias entre los dominios duros dando como resultado la pérdida de dicha señal como se explicó anteriormente. Tanto el sistema híbrido como la mezcla física con contenido de acrílico de 90 % p/p presentan segregación de los materiales que los componen en base al tipo de curva SAXS que ellas exhiben.

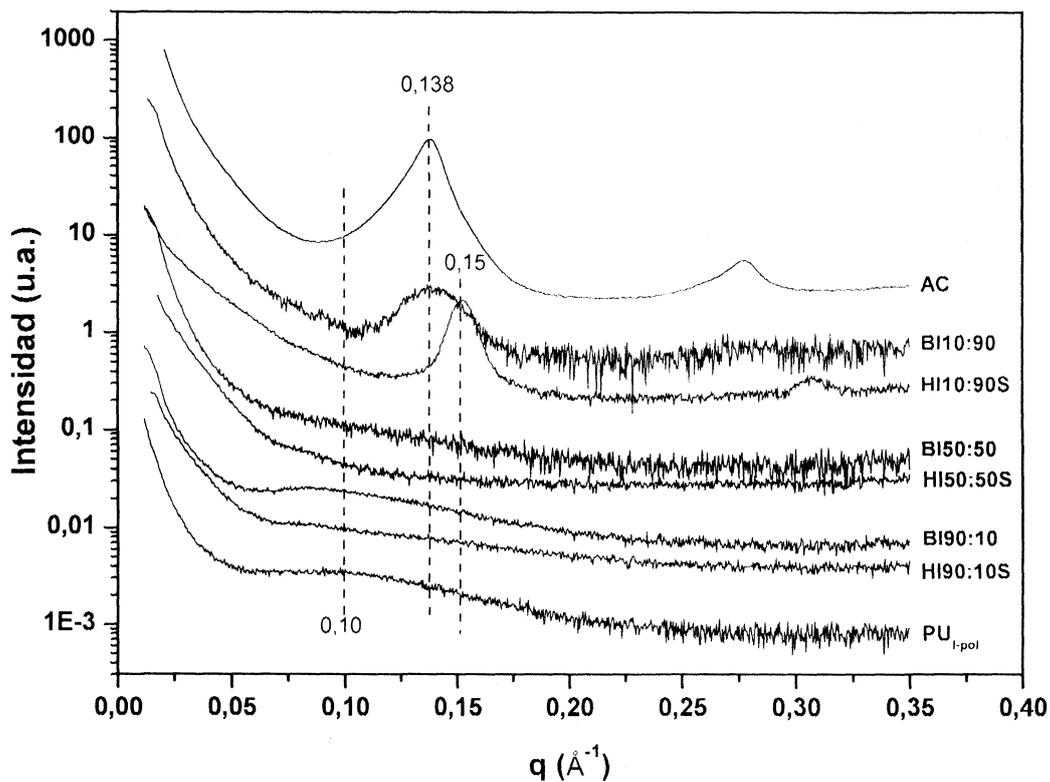


Figura III.3.1.2.8.1- Curvas de SAXS de las mezclas físicas BI90:10, BI50:50 y BI10:90, PU_{I-pol}, AC, y de los correspondientes sistemas híbridos (sin tratamiento térmico).

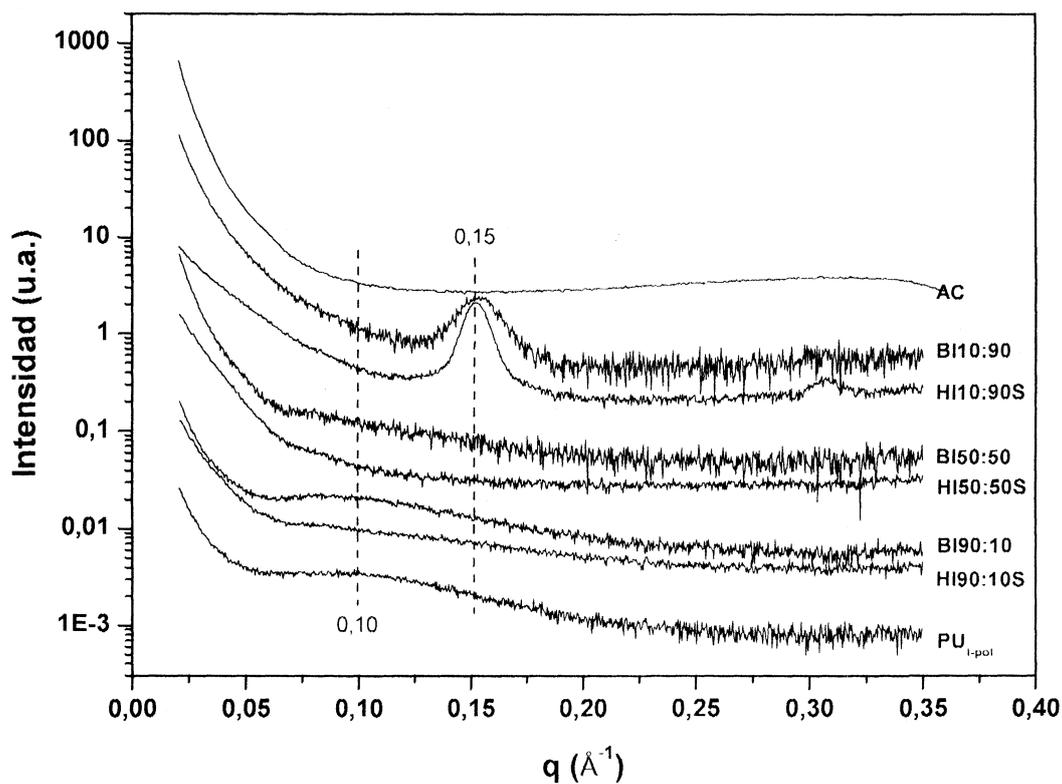


Figura III.3.1.2.8.2- Curvas de SAXS de las mezclas físicas BI90:10, BI50:50 y BI10:90, PU_{I-pol}, AC, y de los correspondientes sistemas híbridos (después del tratamiento térmico).

Sin embargo, la posición de los máximos es diferente en cada caso: mientras la muestra BI10:90 presenta su máximo al mismo valor que el pico observado en el AC, éste se encuentra desplazado hacia valores de q más altos en HI10:90S. Esto puede estar relacionado a que, si bien ambos sistemas presentan separación de fases, la fase acrílica en la mezcla física es similar a la presente en el polímero acrílico puro, dando indicio de una interacción pobre con el componente poliuretánico.

Al efectuar el tratamiento térmico (Figura III.3.1.2.8.2), no se observan cambios significativos en las muestras con contenido de acrílico hasta el 50 %p/p. En cambio, se ve como el máximo de dispersión de la muestra BI10:90 ubicado alrededor de $0,14 \text{ \AA}^{-1}$ en la muestra sin curar se desplaza a un valor cercano al de la muestra HI10:90S ($0,15 \text{ \AA}^{-1}$), sugiriendo que luego del tratamiento térmico ambos sistemas poseen características similares a esta escala.

Un párrafo aparte merece el comportamiento de la muestra BI30:70. Si bien esta mezcla física exhibe el comportamiento hallado para las mezclas físicas con menor contenido de acrílico (presencia del máximo de dispersión correspondiente al poliuretano), ésta no presenta ningún máximo de dispersión en la región de $q = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$, antes ni después del tratamiento térmico, a diferencia del comportamiento hallado para la muestra HI30:70S (Figura III.3.1.2.8.3), situación que será objeto de futuros estudios.

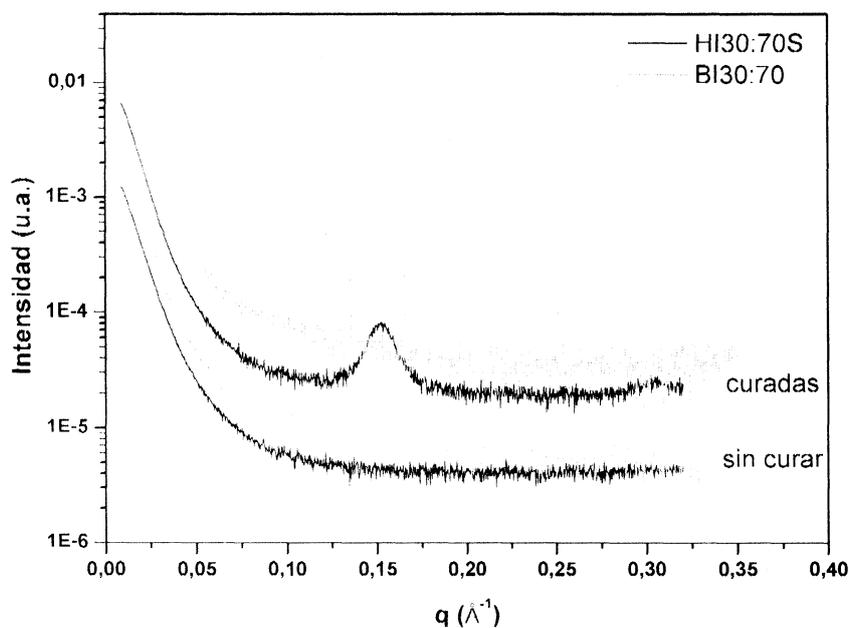


Figura III.3.1.2.8.3- Comparación de los espectros de SAXS de HI30:70S y BI30:70 antes y después del tratamiento térmico.

III.3.1.2.9- Difracción de rayos-X a altos ángulos (WAXS)

Todas las mezclas físicas presentan curvas de WAXS similares con un pico de difracción grande y otro pequeño en torno a los 17° y 39° , respectivamente, antes y después del tratamiento térmico (Figuras III.3.1.2.9.1 y III.3.1.2.9.2), además del pequeño corrimiento a valores mayores de 2θ del pico ubicado a 17° cuando el contenido de acrílico aumenta, de manera análoga a lo hallado para los sistemas híbridos.

Mediante un análisis detenido de las muestras antes del curado térmico, se observa que todas las mezclas físicas antes del tratamiento térmico exhiben pequeños picos de características cristalinas, los cuales son propios del polímero acrílico y que no son observados en los sistemas híbridos hasta que estos no son tratados térmicamente. En particular, las muestras con 90% de contenido de acrílico (HI10:90S y BI10:90) se diferencian luego del tratamiento térmico, en particular en la región $2\theta < 15^\circ$, donde el sistema HI10:90S tiende a asemejarse a los sistemas con menor contenido de acrílico y el sistema BI10:90 continua con un comportamiento similar al del polímero acrílico.

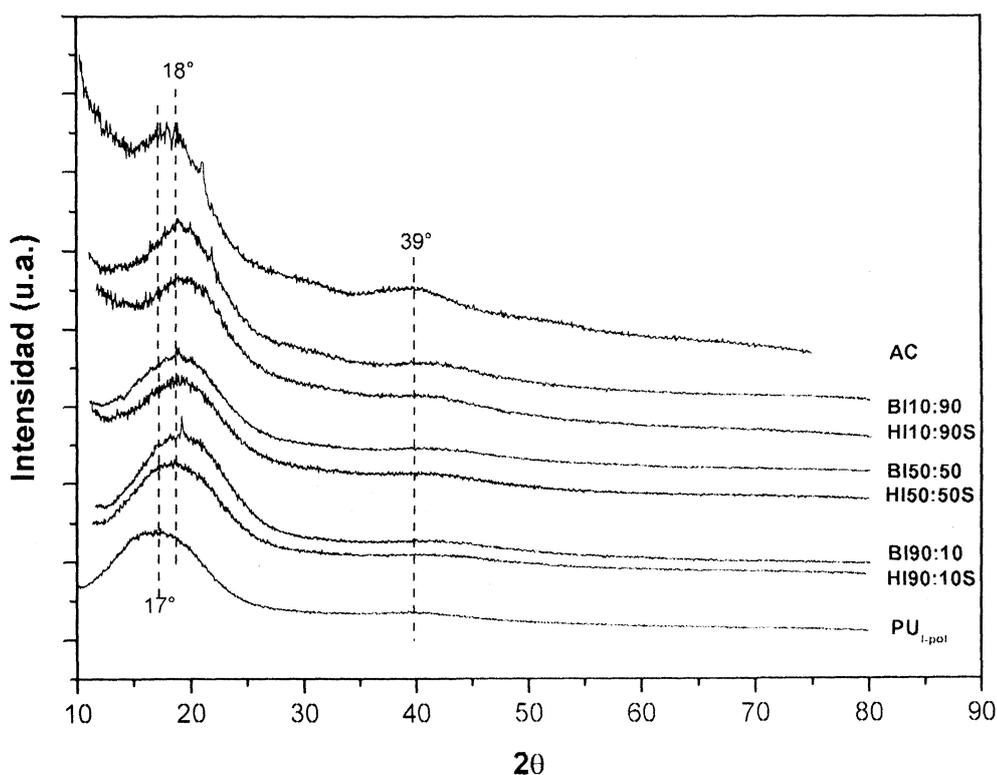


Figura III.3.1.2.9.1- Curvas de WAXS de las películas sin curar de PU_{I-pol}, de AC, de las mezclas físicas BI90:10, BI50:50 y BI10:90 y de los correspondientes sistemas híbridos.

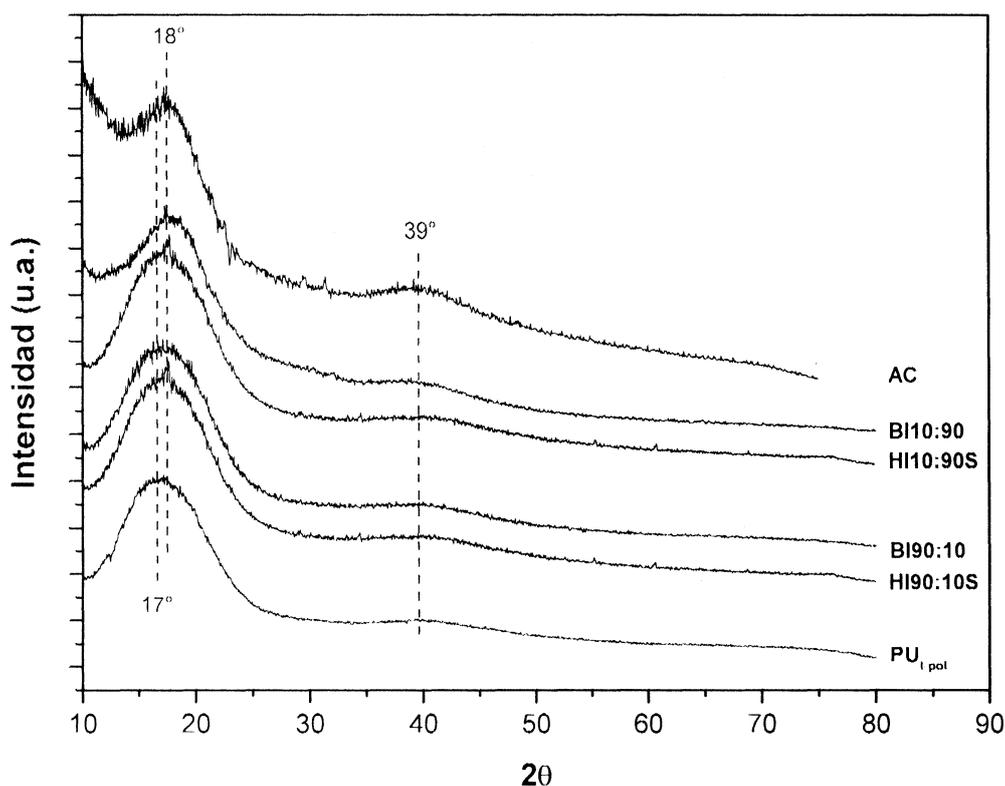


Figura III.3.1.2.9.2- Curvas de WAXS de las películas curadas de PU_{1-pol}, de AC, de las mezclas físicas BI90:10 y BI10:90, y los correspondientes sistemas híbridos.

III.3.1.2.10- Propiedades mecánicas de tracción

El comportamiento mecánico de los polímeros puros (PU_{1-pol} y AC) y de las mezclas físicas, antes y después del tratamiento térmico, se muestran en las Figuras III.3.1.2.10.1 y III.3.1.2.10.2, respectivamente. La Tabla III.3.1.2.10 presenta los valores del módulo de elasticidad (módulo de Young), y la elongación y tensión en la ruptura de las películas sin curar y curadas. A diferencia de lo observado en los sistemas híbridos (en los cuales las curvas de propiedades mecánicas muestran un comportamiento no lineal cuando se incrementa el contenido de acrílico), las mezclas físicas presentan un cambio gradual en el comportamiento de sus curvas tensión-deformación de un extremo al otro de la composición (del poliuretano al acrílico), lo cual está de acuerdo con el comportamiento de un sistema de mezcla ideal. Esto sugiere la presencia de una pobre interacción entre ambos componentes en el sistema.

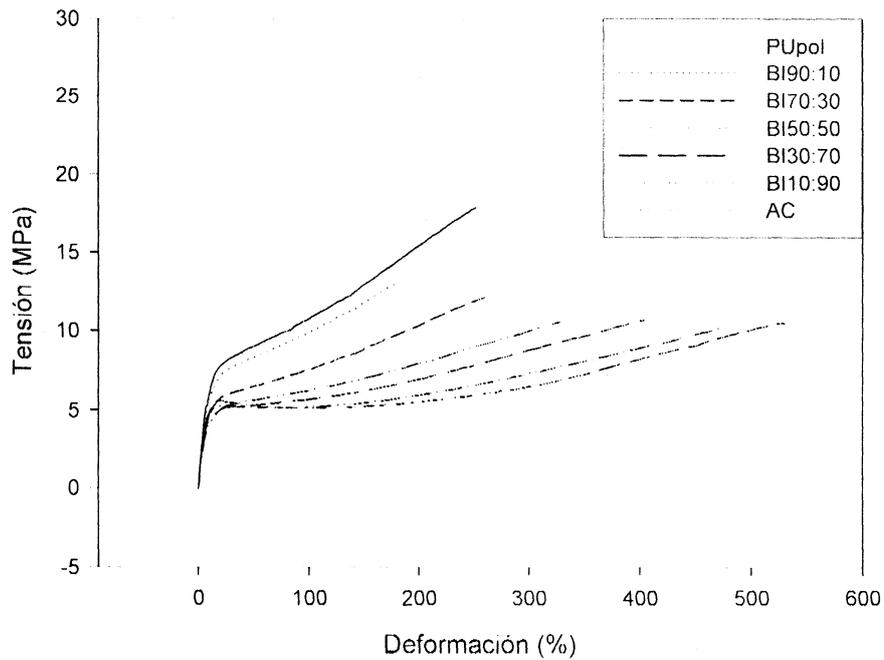


Figura III.3.1.2.10.1- Curvas representativas de tensión vs. deformación del poliuretano polimerizado, del polímero acrílico y de las mezclas físicas antes del tratamiento térmico.

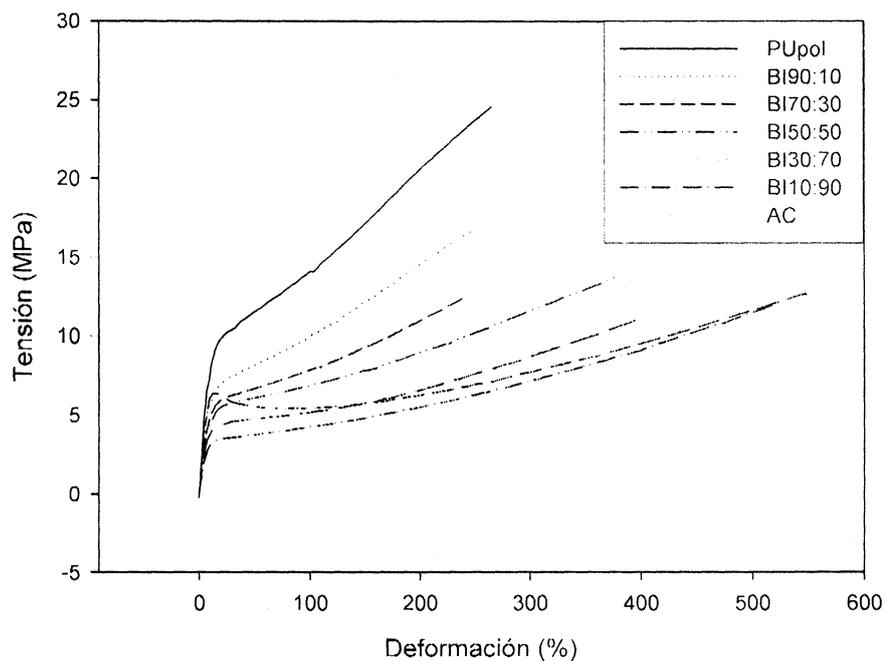


Figura III.3.1.2.10.2- Curvas representativas de tensión vs. deformación del poliuretano polimerizado, del polímero acrílico y de las mezclas físicas después del tratamiento térmico.

Dicho comportamiento también es reflejado por los parámetros presentados en la Tabla III.3.1.2.10. Las muestras curadas térmicamente presentan la misma tendencia observada para las muestras sin curar en cuanto al cambio gradual del comportamiento de tensión-deformación con el aumento del contenido de acrílico. Sin embargo, al analizar los parámetros característicos obtenidos a partir de las curvas luego del curado térmico, se observa que PU_{I-pol} y el AC son los sistemas que más cambio sufren, mientras que las mezclas físicas en general mantienen los valores registrados antes del curado. Esto puede deberse a que éstos materiales son sistemas altamente segregados en los cuales el tratamiento térmico no produce una homogeneización de los mismos, razón por la cual su comportamiento mecánico no se ve afectado en la misma extensión que los materiales que los componen.

Tabla III.3.1.2.10- Parámetros obtenidos a partir de las curvas de tensión-deformación de las mezclas físicas preparadas en este trabajo.

Muestra	Elongación en la ruptura (%)		Módulo (MPa)		Tensión en la ruptura (MPa)	
	ac ^a	dc ^b	ac ^a	dc ^b	ac ^a	dc ^b
PU _{I-pol}	244	257	87,7	108,1	17,9	22,2
BI90:10	183	249	90,8	86,3	13,3	17,1
BI70:30	262	232	79,3	82,8	12,2	12,4
BI50:50	328	398	72,9	72,2	10,7	13,7
BI30:70	407	397	73,91	78,2	10,5	11,8
BI10:90	494	531	60,3	56,7	10,7	12,2
AC	505	535	103,9	112,7	10,3	13,6

^aac: antes del curado; ^bdc: después del curado.

Para facilitar la comparación entre los sistemas mezcla e híbridos preparados en base a IPDI, en la Figura III.3.1.2.10.3 se presentan a elongación porcentual y la tensión en el punto de ruptura junto al módulo elástico para las mezclas físicas e híbridos poliuretano/acrílico sin tratamiento térmico. En las mismas, además de apreciarse el comportamiento descrito en la sección III.3.1.1.11 y en la presente sección, puede verse claramente que si bien ambos sistemas presentan valores similares de tensión y deformación en la ruptura, estos presentan una diferencia importante en cuanto a la variación del módulo elástico con el contenido de acrílico, comportándose similarmente en proximidad de los extremos de composición. Esto último demuestra nuevamente que los sistemas híbridos y mezclas conforman materiales diferentes a pesar de estar formados por los mismos componentes.

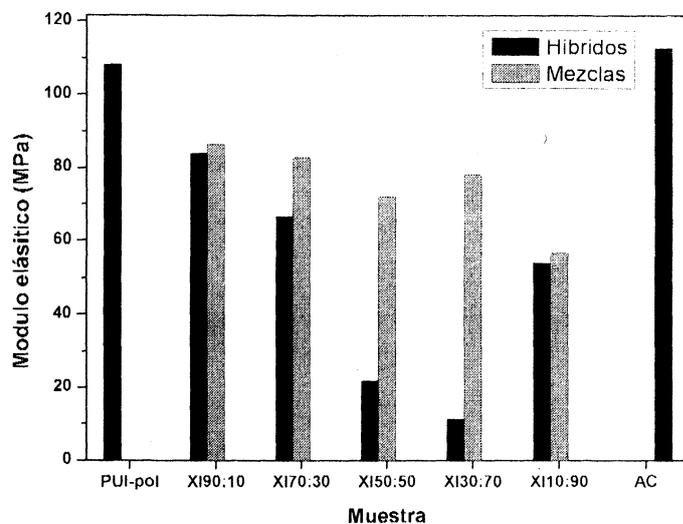
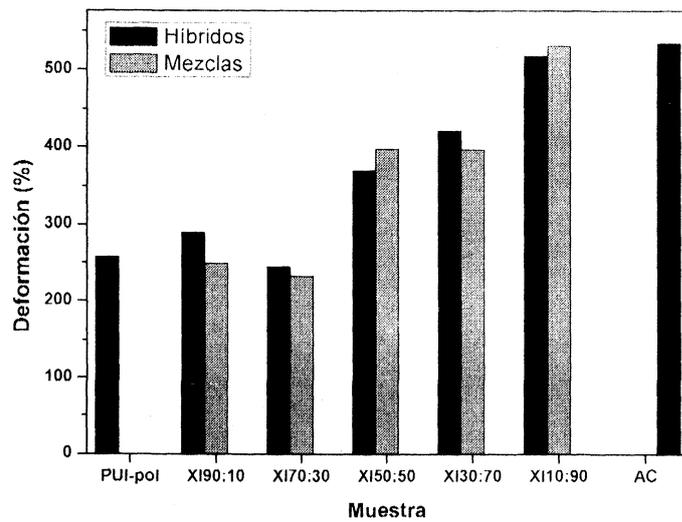
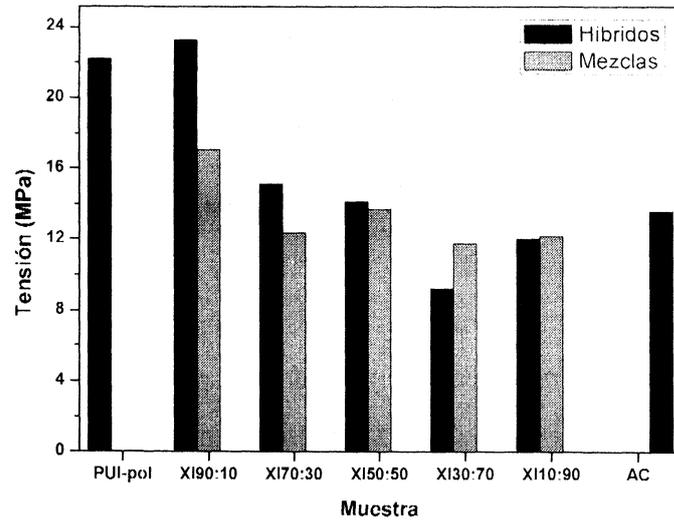


Figura III.3.1.2.10.3- Comparación entre los parámetros obtenidos a partir de las curvas tensión-deformación de las muestras híbridas y mezclas físicas sin tratamiento térmico preparadas a partir del sistema IPDI.

III.3.1.2.11- Dureza Buchholz

En la Figura III.3.1.2.11 se presentan los resultados de dureza Buchholz de PU_{1-pol}, de AC, y de las muestras de híbridos y mezclas físicas antes y después del tratamiento térmico. Pevio al curado, ambos sistemas (mezclas e híbridos) se comportan similarmente, presentando máximos a 10 %p/p de contenido de acrílico y mínimos alrededor del 70 %p/p de contenido de acrílico. En general, las mezclas físicas presentan valores de dureza ligeramente superiores a los de los correspondientes sistemas híbridos para las muestras con contenido de acrílico entre 30 y 70 %p/p. Luego del tratamiento térmico, la dureza superficial de las mezclas se incrementa notablemente para las mismas muestras, acompañando de alguna manera el comportamiento observado para los extremos (PU_{1-pol} y AC), poniendo de manifiesto una notable diferencia respecto del comportamiento exhibido por los sistemas híbridos en acuerdo con los resultados de resistencia a la tracción ya presentados.

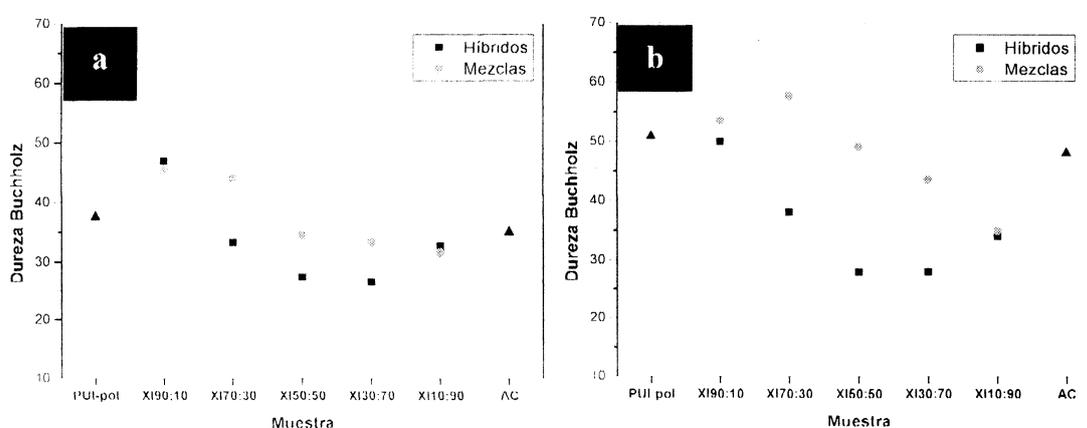


Figura III.3.1.2.11- Dureza Buchholz de PU_{1-pol}, de AC y de las respectivas muestras de sistemas híbridos y mezclas físicas (a: sin curar; b: curadas).

III.3.1.2.12- Dureza al lápiz

La dureza al lápiz para las muestras sin curar de PU_{1-pol}, AC, sistemas híbridos y mezclas físicas (figura III.3.1.2.12) muestran la misma tendencia que los resultados de dureza Buchholz presentados anteriormente, en los cuales se observa una disminución de este parámetro hasta las composiciones cercanas al 50 %p/p – 70 %p/p de contenido de acrílico para luego aumentar en dirección a los valores registrados para el AC. Las muestras curadas presentan rangos de dureza al lápiz similares a los de las muestras sin tratamiento térmico.

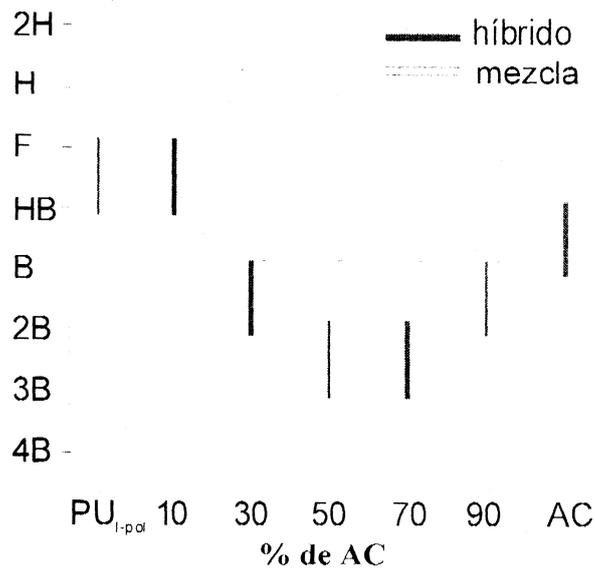


Figura III.3.1.2.12.- Dureza al lápiz de PU_{I-pol} , del AC y de las muestras de híbridos y mezclas físicas sin tratamiento térmico.

III.3.1.2.13- Rugosidad

La rugosidad de las películas sin curar pertenecientes al sistema mezcla exhiben la misma tendencia que las muestras híbridas (aumento del parámetro Ra hasta llegar a un máximo, con la posterior disminución hasta llegar al valor del polímero acrílico), pero con valores de Ra mucho más bajos a los registrados en los híbridos. Antes del tratamiento térmico, existen marcadas diferencia entre los valores de rugosidad que alcanzan los sistemas híbridos respecto de las correspondientes mezclas físicas, siendo éstos últimos mucho más bajos en particular para las muestras con contenido de acrílico entre 30 y 70 %p/p (Figura III.3.1.2.13, a). Esto está en acuerdo con lo observado en las imágenes de topografía obtenidas por AFM, las cuales muestran que las mezclas físicas presentan superficies menos rugosas que los correspondientes sistemas híbridos. Esto puede estar relacionado al hecho de que el poliuretano que conforma las mezclas no está entrecruzado con el polímero acrílico, pudiendo actuar por lo tanto como un coalescente del sistema provocando de esta manera superficies menos irregulares. Después del tratamiento térmico, se produce una disminución de la rugosidad de ambos sistemas, siendo este descenso muy marcado para los sistemas híbridos respecto de las mezclas físicas, aunque ambos sistemas mantienen el comportamiento antes descrito.

De todas formas, si bien la rugosidad de las mezclas físicas es menor que la de los híbridos y, por lo tanto, conduce a la formación de películas de mayor brillo, hay que recordar

que tanto los mapas de dureza obtenidos mediante AFM-PCM, como las técnicas de FTIR, SAXS y DSC, demuestran que las mezclas físicas poseen una alta separación de fases entre los materiales que los conforman, lo cual ante un eventual uso como recubrimientos podrían exhibir un menor rendimiento, debido a la alta probabilidad de que aparezcan fallas mecánicas por la presencia de interfases bien definidas entre los distintos materiales.

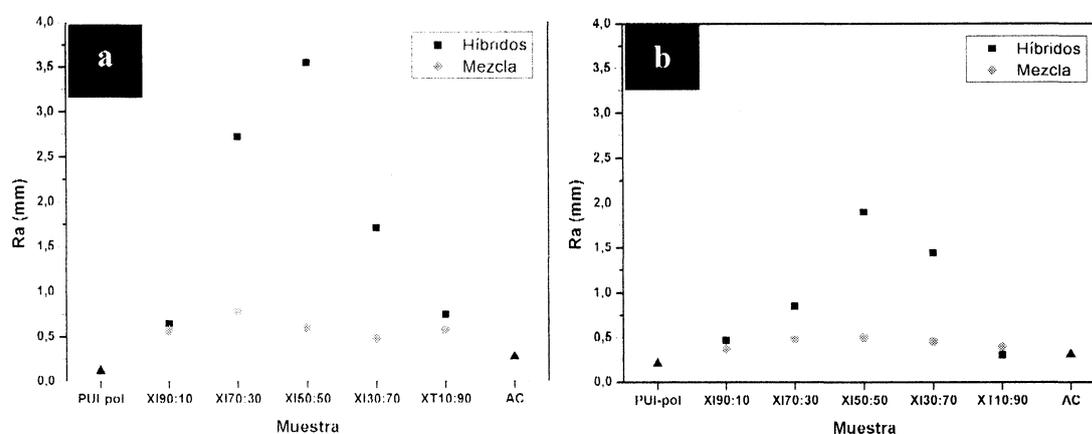


Figura III.3.1.2.13- Rugosidad PU_I-pol, de AC, y de las muestras de híbridos y mezclas físicas antes (a) y después del tratamiento térmico (b).

III.3.2- Sistemas basados en TMXDI y H12MDI

III.3.2.1-Híbridos

III.3.2.1.1- Sistemas sintetizados y contenido de sólidos

Para los sistemas híbridos poliuretano/acrílico obtenidos a partir de poliuretanos sintetizados en base a los isocianatos TMXDI y H12MDI (PU_T y PU_H, respectivamente), se obtuvieron dispersiones estables con un contenido de sólidos de aproximadamente 30 %p/p, en acuerdo con las formulaciones empleadas en su preparación. Como en el caso del sistema basado en IPDI, con la síntesis llevada a cabo en ausencia de surfactante fue posible preparar los sistemas hasta un contenido de acrílico de 50 % p/p, pudiéndose preparar en todo el rango de contenido de acrílico empleando SDS como estabilizador de las dispersiones. Las muestras purificadas por diálisis dieron como resultado dispersiones estables con un contenido de sólidos de aproximadamente 5 %p/p. Todas las dispersiones forman películas continuas por *casting* de las mismas sobre superficies de vidrio o teflón. En acuerdo con las características que cada diisocianato confiere a los poliuretanos obtenidos a partir de estos, las películas pertenecientes a los sistemas híbridos basados en TMXDI resultaron ser más blandas al tacto

que sus correspondientes muestras basadas en IPDI, a diferencia de las películas pertenecientes a los sistemas basados en H12MDI las cuales resultaron ser mas duras.

III.3.2.1.2- Tamaño de partículas

Los tamaños de partículas de las dispersiones basadas en el poliuretano PU_H son similares a las correspondientes muestras obtenidas en base a PU_T, mientras que las dispersiones preparadas a partir de PU_T exhiben tamaños ligeramente mayores a estas (ver Tabla III.3.2.1.2). Por otra parte, se mantienen las tendencias observadas en los sistemas híbridos basados en IPDI, siendo las mas importantes: a) incremento del tamaño de partícula cuando la dispersión poliuretánica con dobles enlaces terminales es sometida a una polimerización en dispersión; b) un mayor tamaño de partículas pertenecientes a las dispersiones híbridas que las del poliuretano utilizado en su síntesis; y c) disminución del tamaño de partícula con el aumento del contenido de acrílico en la serie conteniendo SDS. Las partículas de la serie H12MDI preparadas sin SDS (a excepción de HH50:50) presentan tamaños mayores que las muestras análogas preparadas con SDS, mientras que las muestras HT90:10, HT70:30 y HT50:50 son más pequeñas que las muestras análogas de la serie con SDS. No obstante, comparando las muestras preparadas sin SDS para las tres series (IPDI, TMXDI y H12MDI), éstas presentan tamaños similares entre sí (ver Tabla III.3.1.2 y Tabla III.3.2.1.2). Esto podría estar relacionado con la estabilidad de las dispersiones, donde en un medio en ausencia de surfactante partículas mayores a 180 - 200 nm no son estables y por lo tanto precipitan.

Tabla III.3.2.1.2- Tamaños de partículas de las muestras de híbridos para los sistemas basados en TMXDI y H12MDI.

Muestra	Diámetro (nm)	
	X-T	X-H
PU _X	132	96
PU _X _{pol}	161	122
Con SDS		
HX90:10S	229	187
HX70:30S	200	137
HX50:50S	176	179
HX30:70S	160	156
HX10:90S	130	114
AC	80	
Sin SDS		
HX90:10	183	220
HX70:30	185	180
HX50:50	163	155

T: TMXDI / H: H12MDI

III.3.2.1.3- Fracción gel

La fracción gel de los sistemas híbridos (obtenidos con y sin surfactante), basados en los sistemas TMXDI y H12MDI, junto los respectivos poliuretanos (sin polimerizar y polimerizado), y del polímero AC se muestran en las Figuras III.3.2.1.3. El comportamiento observado es el mismo al descrito previamente para el sistema IPDI, donde se encuentra que la fracción gel del poliuretano con dobles enlaces terminales de de 0%, mientras que ese valor aumenta hasta cerca del 60 - 80% en el poliuretano polimerizado y alrededor del 90% para todos los sistemas híbridos, confirmando que la metodología de síntesis empleada en este trabajo para la preparación de sistemas híbridos poliuretano/acrílico conduce a sistemas con un alto grado de entrecruzamiento.

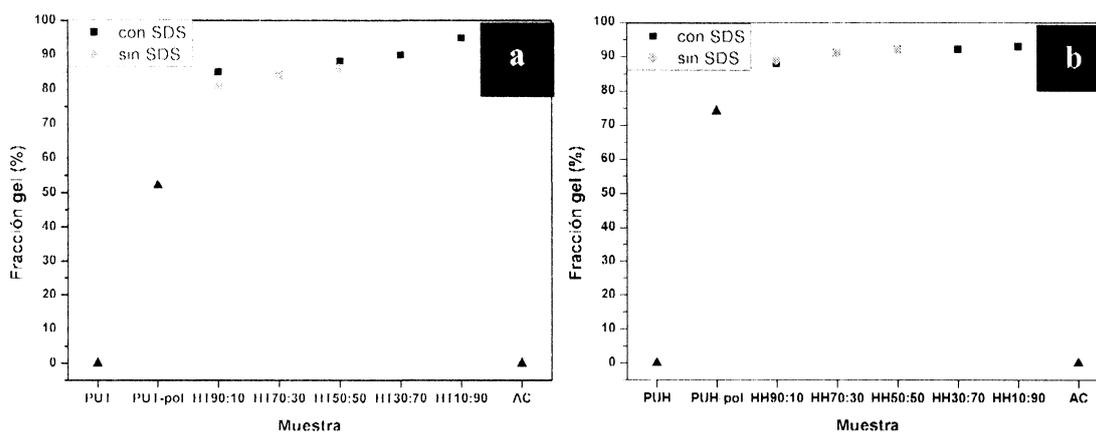


Figura III.3.2.1.3- Fracción gel de poliuretano sin polimerizar, poliuretano polimerizado, AC y sistemas híbridos (a: basados en TMXDI; b: basados en H12MDI).

III.3.2.1.4- Espectroscopía UV-Visible

Los sistemas híbridos, tanto aquellos basados en TMXDI como los preparados a partir de H12MDI, poseen una baja absorbancia en la región de los 400 - 800 nm. Si bien los sistemas híbridos pertenecientes a la serie H12MDI (Figura III.3.2.1.4.2) muestran un comportamiento similar a sus correspondientes muestras de la serie IPDI, los sistemas preparados a partir de PU_T presentan una gran absorción UV por debajo de los 300 nm debido al anillo aromático presente en la estructura del diisocianato TMXDI. Para los híbridos basados en PU_H, la transición electrónica de los grupos carbonilos sigue la misma tendencia encontrada para el sistema basado en IPDI, donde la intensidad del hombro localizado a 290 nm aumenta a medida que el contenido de acrílico aumenta hasta el 50%, y luego disminuye.

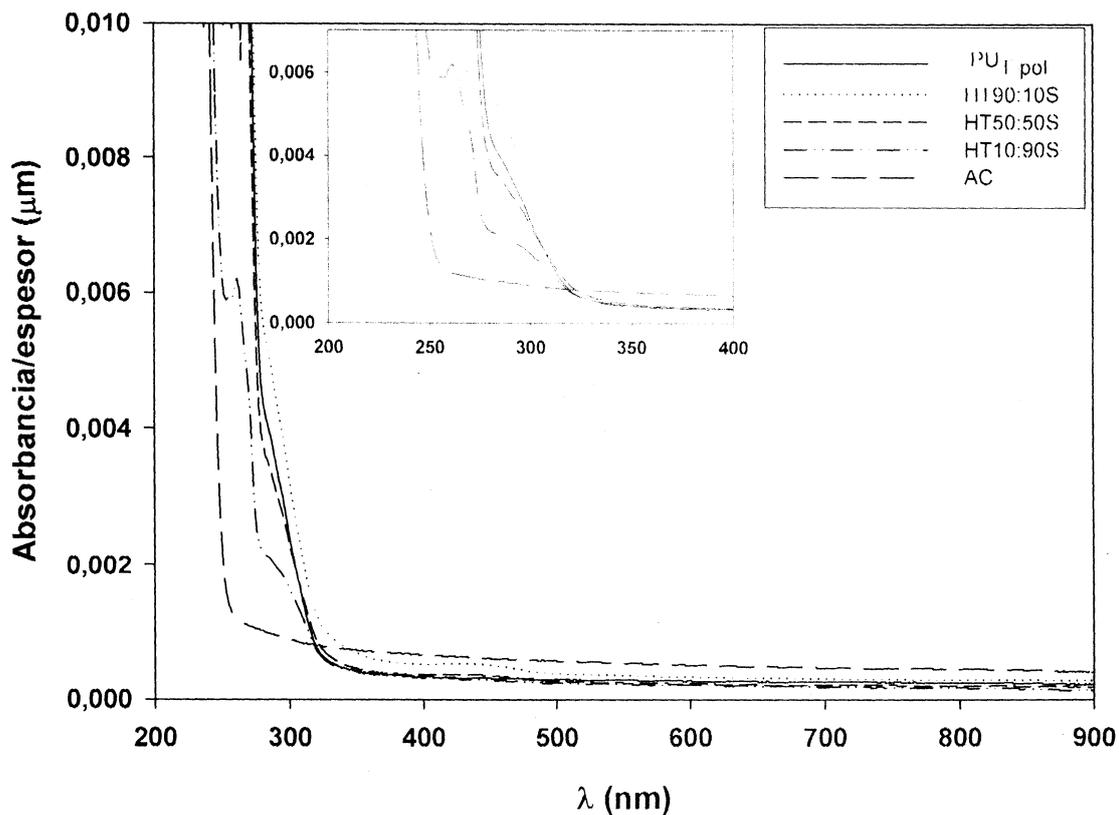


Figura III.3.2.1.4.1- Espectros UV-Visible de PU_{I-pol}, de AC y de los sistemas híbridos.

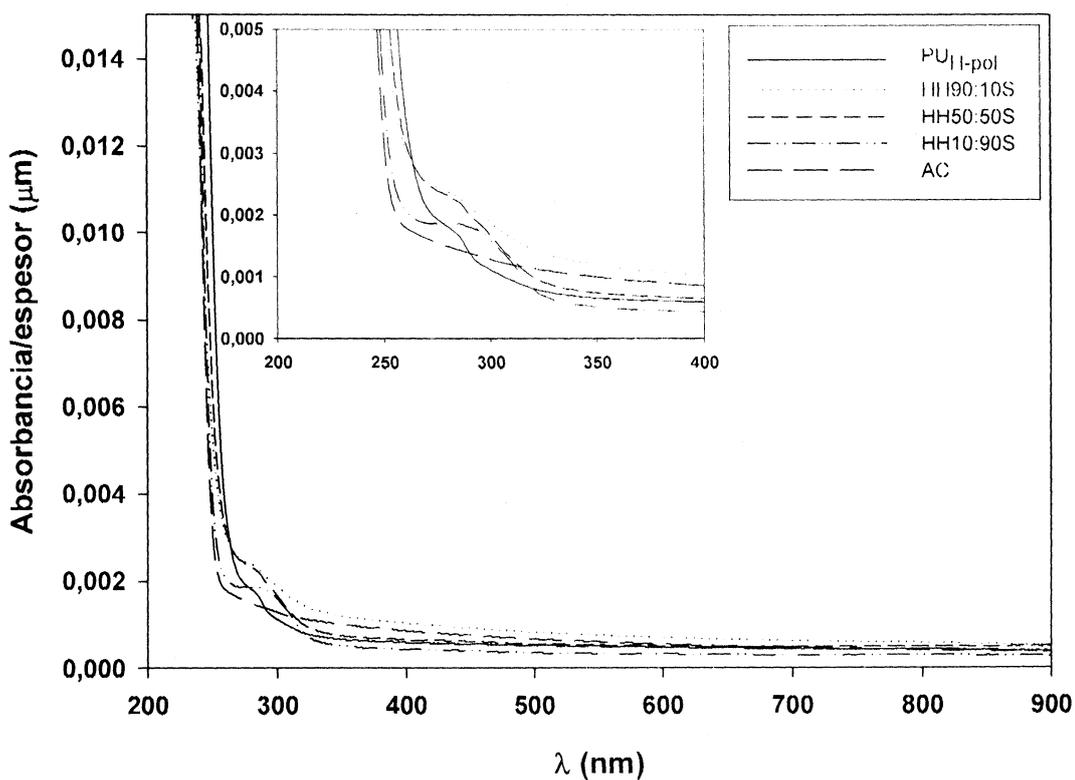


Figura III.3.2.1.4.2- Espectros UV-Visible de PU_{II-pol}, de AC y de los sistemas híbridos.

III.3.2.1.5- Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La Figura III.3.2.1.5.1 muestra los espectros de FTIR de PU_{T-pol}, AC y sistemas híbridos preparados utilizando SDS como estabilizador. Por otra parte, la Figura III.3.2.1.5.2 presenta los espectros análogos para el sistema basado en H12MDI. Ambos poliuretanos (PU_{T-pol} y PU_{H-pol}) presentan las bandas características de los poliuretanos descritas en la sección III.3.1.5, donde se destacan las bandas de estiramiento NH (N-H enlazado: 3340 cm⁻¹; N-H libre: hombro alrededor de 3380 cm⁻¹); la banda de estiramiento del grupo C=O a 1710 cm⁻¹ (libre y C=O H-enlazado), la banda amida II a 1517 (combinación de NH y CN), y C-O-C del polipropilenglicol (1110 cm⁻¹). El detalle de la asignación de las principales bandas para estos poliuretanos se presenta en la Tabla III.3.2.1.5.

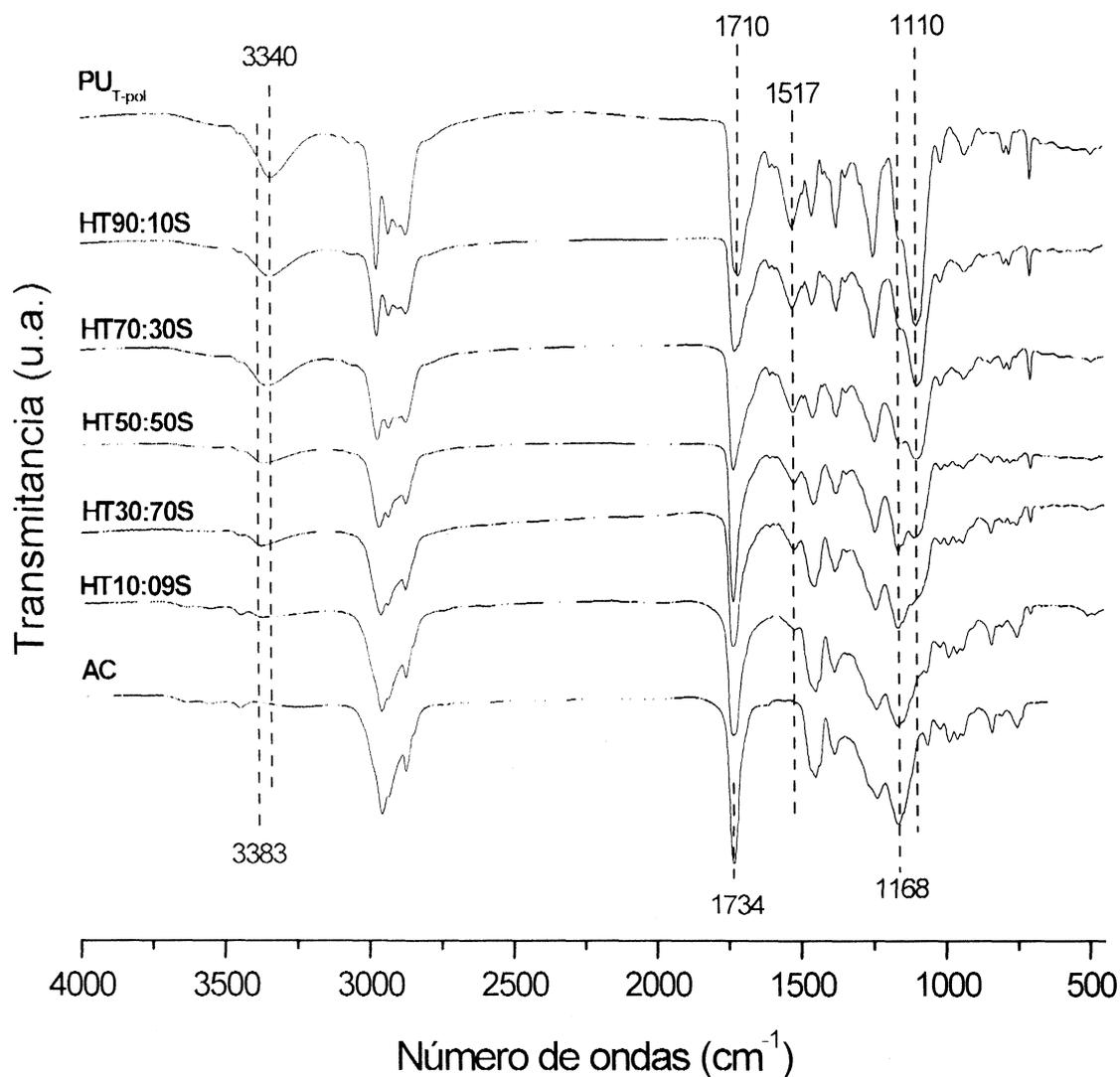


Figura III.3.2.1.5.1- Espectros de FTIR de PU_{T-pol}, AC y sistemas híbridos.

Al igual que lo encontrado en el sistema basado en IPDI, las muestras híbridas poseen espectros formados por la combinación de las bandas de los componentes poliuretánico y acrílico puros con un cambio progresivo de éstos a medida que se incrementa el contenido de acrílico. Además es posible observar los corrimientos antes descritos para las bandas de estiramiento de C=O y N-H. Esto indica que también en los sistemas basados en TMXDI y H12MDI, la incorporación del componente acrílico cambia la interacción mediante puentes de hidrógeno presente en los poliuretanos, demostrando que existe una interacción entre ambos componentes en los materiales híbridos indistintamente del tipo de poliuretano empleado para su preparación. Los espectros de los sistemas híbridos preparados sin SDS son similares a los sistemas análogos preparados con surfactante.

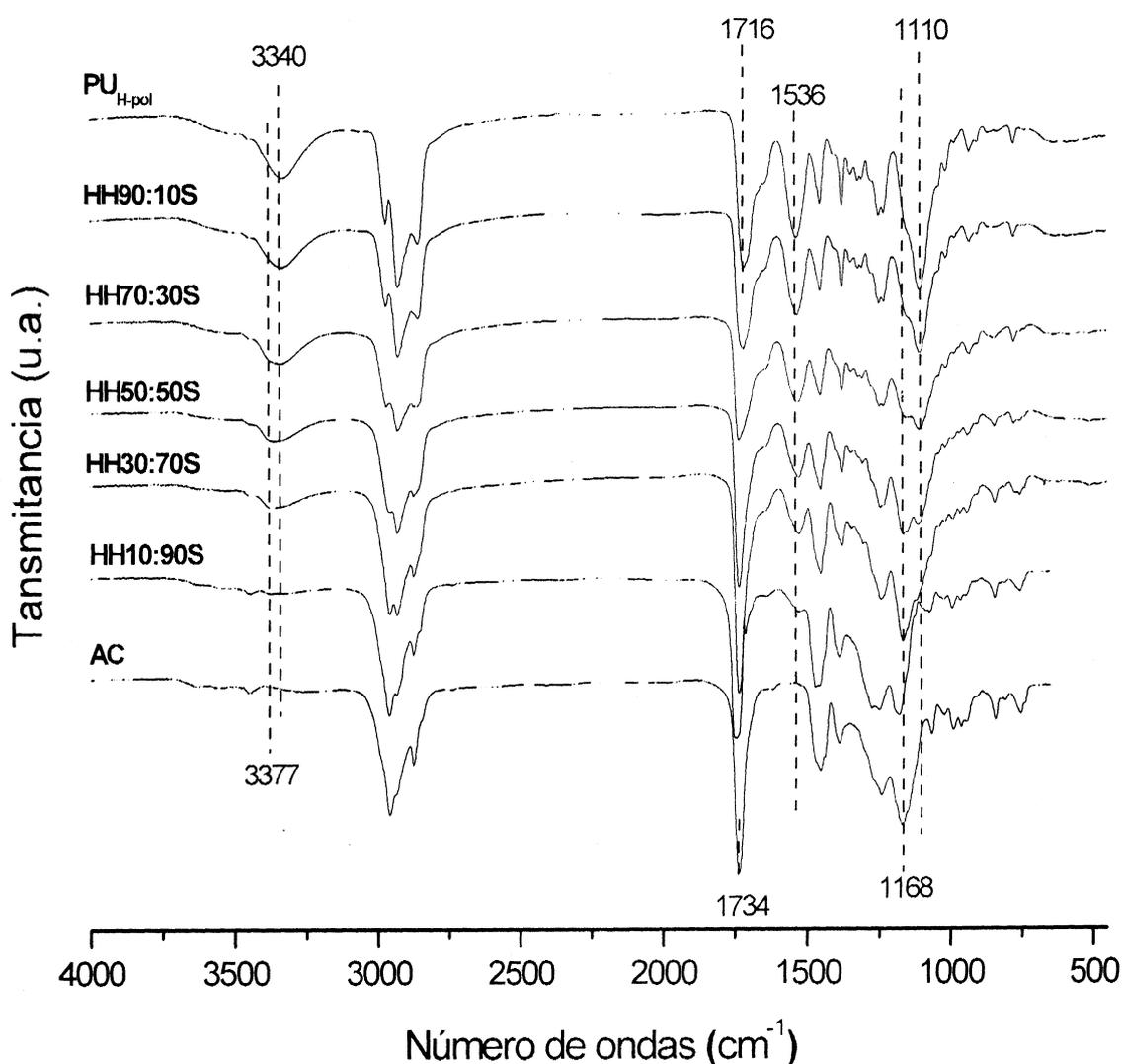


Figura III.3.2.1.5.2- Espectros de FTIR de PU_{H-pol}, AC y sistemas híbridos.

Tabla III.3.1.5- Principales asignaciones de las bandas FTIR de PU_{T-pol} y PU_{H-pol}.

Asignación	Número de ondas (cm ⁻¹)	
	PU _{T-pol}	PU _{H-pol}
vO-H (DMPA)	3510	3510
vN-H (uretano-urea; enlazado a H)	3383	3377
vN-H (uretano-urea; no enlazado)	3340	3340
vC-H (asimétrico, simétrico)	3000-2800	3000-2800
vC=O (uretano-urea; enlazado y libre)	1709	1710
vC=C (anillo aromático)	1604	—
Amida II (vC-N + δNH)	1517	1536
δC-O-C (éter)	1101	1101

III.3.2.1.6- Microscopía TEM

Las partículas coloidales de los sistemas híbridos observadas por TEM exhiben una clara morfología “*core-shell*” para ambos sistemas en concordancia con los visto para las muestras preparadas a partir de IPDI. También se observa la presencia de partículas más pequeñas sin ningún tipo de contraste. Esto indica que, para estos casos en particular, el proceso empleado para la preparación de estos materiales da como resultado una misma morfología de las partículas que conforman las dispersiones, independientemente del poliuretano empleado en su síntesis. Por otra parte, las imágenes confirman la tendencia hallada por DLS, donde las partículas de las dispersiones preparadas en base a PU_T son de mayor tamaño que las de muestras preparadas a partir de PU_I y PU_H.

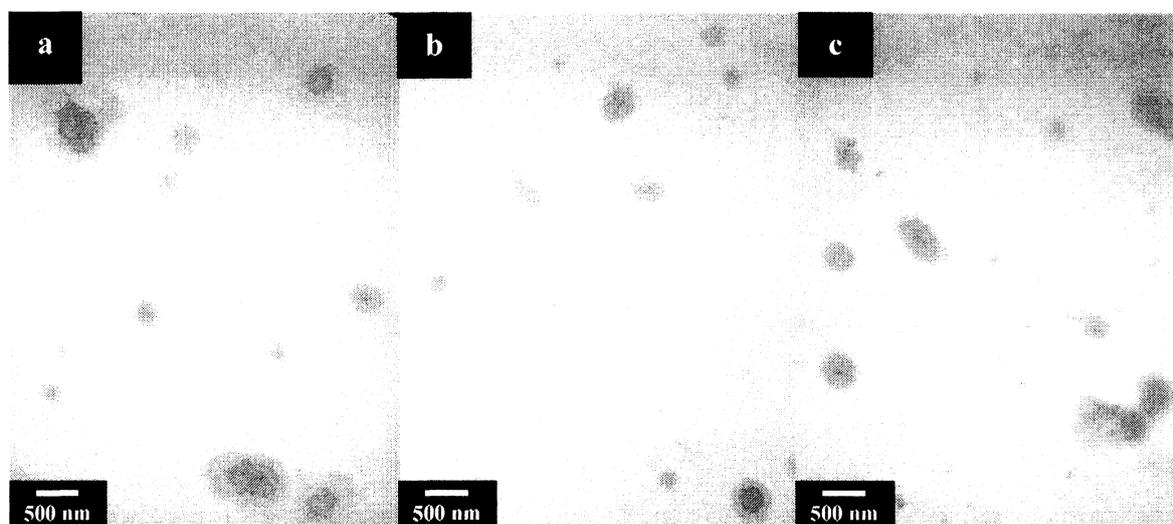


Figura III.3.2.1.6.1- Micrografías TEM de sistemas híbridos de poliuretano/acrílico basados en TMXDI. (a: HT90:10S; b: HT50:50S; c: HT10:90S).

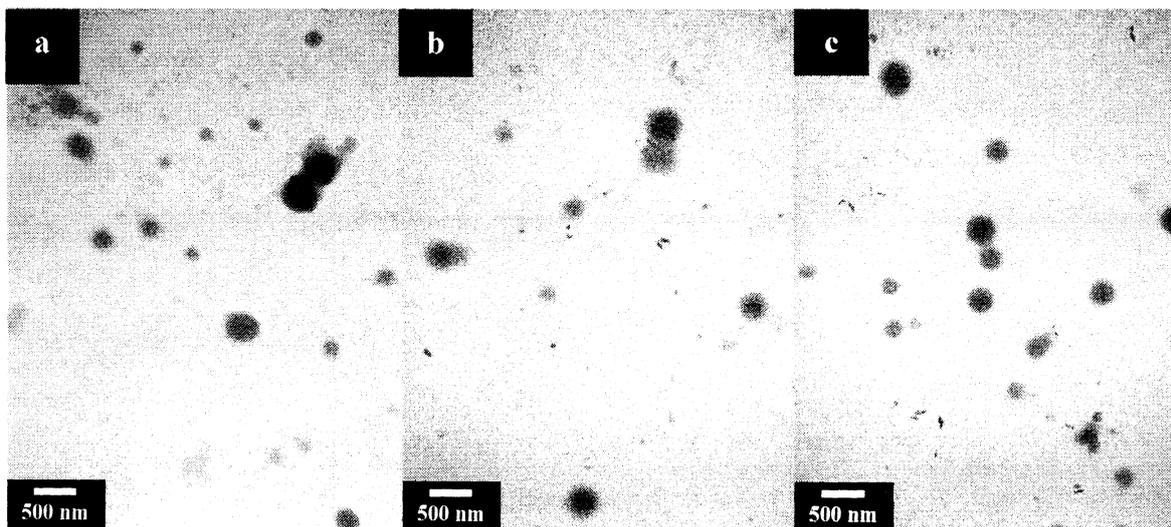


Figura III.3.2.1.6.2- Micrografías TEM de sistemas híbridos de poliuretano/acrílico basados en H12MDI. (a: HH90:10S; b: HH50:50S; c: HH10:90S)

III.3.2.1.7- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Figura III.3.2.1.7.1 muestra las curvas de DSC del PU_{T-pol} y de AC y de los sistemas híbridos preparados en base al sistema TMXDI. Por su parte, las curvas de DSC de PU_{H-pol} y sus correspondientes sistemas híbridos se presentan en la Figura III.3.2.1.7.2.

La curva DSC de PU_{T-pol} presenta múltiples transiciones características de la estructura segmentada de los poliuretanos, donde se destacan dos transiciones pertenecientes a los SS, $T_{g_{s1}} = -59,8$ °C y $T_{g_{s2}} = -19,6$ °C, una temperatura de fusión de los SS (T_{m_s}) a 61 °C, y un punto de fusión de los HS (T_{m_h}) a aproximadamente 172 °C. De manera similar, el sistema PU_{H-pol} presenta las siguientes transiciones: T_{g_s} a $-75,3$ °C y $-23,7$ °C, T_{m_s} a 46,8 °C, y T_{m_h} a aproximadamente 155,2 °C. Ambos casos presentan una transición vítrea de SS adicional respecto de lo observado para PU_{I-pol}, debido posiblemente a distintos tipos de interacciones entre SS y HS en cada poliuretano, donde la menor puede estar relacionada con una transición de segmentos blandos libres de poliéter, en particular para el sistema PU_{H-pol} donde la $T_{g_{s1}}$ es de valor similar a la T_g del poliéter. Por otra parte, $T_{g_{s2}}$ esta corrida a valores de temperatura mayor comparada con el poliéter empleado en la síntesis, lo cual indica cierta compatibilidad entre los dominios duros y blandos. Como en el caso IPDI, los picos endotérmicos de T_{m_h} se atribuyen a los dominios de HS ^[cvii, cviii].

Los valores más altos de $T_{g_{s2}}$ y T_{m_s} encontrados para PU_{T-pol} en comparación con las mismas transiciones en PU_{H-pol} y PU_{I-pol} se debe a una menor separación de fases en el poliuretano preparado en base a TMXDI, debido a un deficiente empaquetamiento entre los

dominios duros producto de la estructura más rígida que le confiere el anillo aromático. Esto provoca una mayor interacción entre las cadenas de PPG1000 y los segmentos duros del polímero, lo cual se traduce en una disminución de la movilidad de los SS y el consecuente aumento observado de T_{g_s} y T_{m_s} [Krol progress in material science52]. La marcada endoterma en T_{m_h} de PU_{11-pol} está en acuerdo con esta última observación mostrando una alta organización de los segmentos duros lo cual lleva a una mayor separación de fases en este sistema.

Como en el caso del sistema IPDI es posible observar para ambos casos un cambio progresivo en las curvas DSC de los sistemas híbridos a medida que el porcentaje de acrílico aumenta en cada serie. Analizando la serie de híbridos preparados en base a TMXDI, se ve que el agregado de un 10 %p/p de acrílico al poliuretano provoca un ensanchamiento de la $T_{g_{s2}}$ y un corrimiento de T_{m_s} a valores de mayor temperatura. Esto último puede estar relacionado a que se tiene materiales con mayor grado de entrecruzamiento, provocando una reducción en la movilidad de las cadenas. En adición, es claro el corrimiento de $T_{g_{s1}}$ a temperaturas más bajas cercanas a la Tg del polioliol, indicando que cadenas de poliéter pasan a formar dominios separados de los HS, los cuales posiblemente interaccionan mas eficientemente con las cadenas de poliacrílico formadas. Al pasar a HT70:30S, si bien T_{m_s} continua exhibiendo un valor más alto que en PU_{T-pol} , se detecta un marcado descenso de la temperatura de esta transición. Es en esta muestra donde se observa la aparición de una señal alrededor de los 75 °C perteneciente al AC, lo cual constituye una diferencia importante respecto a lo hallado en la serie IPDI. Con el aumento del contenido de acrílico se observa que se mantiene esta tendencia hasta llegar al AC. En cuanto a T_{m_h} , ésta se corre a mayor temperatura en los sistemas híbridos a medida que aumenta el contenido de acrílico, hasta llegar a HT50:50 donde no es observado.

Un análisis similar puede ser aplicado a las curvas de DSC de las muestras pertenecientes a las serie preparada con H12MDI (Figura II.3.2.1.7.2). La muestra HH90:10S presenta los mismos cambios descritos para la serie IPDI y TMXDI, con un ensanchamiento de la $T_{g_{s2}}$ y un corrimiento de T_{m_s} a valores de mayor temperatura. En adición, se ve claramente la presencia de una transición alrededor de los 80°C relacionada al componente acrílico, como también el aumento de T_{m_h} . Las curvas continúan con el cambio progresivo hacia el perfil que presenta el AC con el aumento del contenido de acrílico, donde se destaca claramente la ausencia de T_{m_h} además de las transiciones correspondientes a dominios de AC.

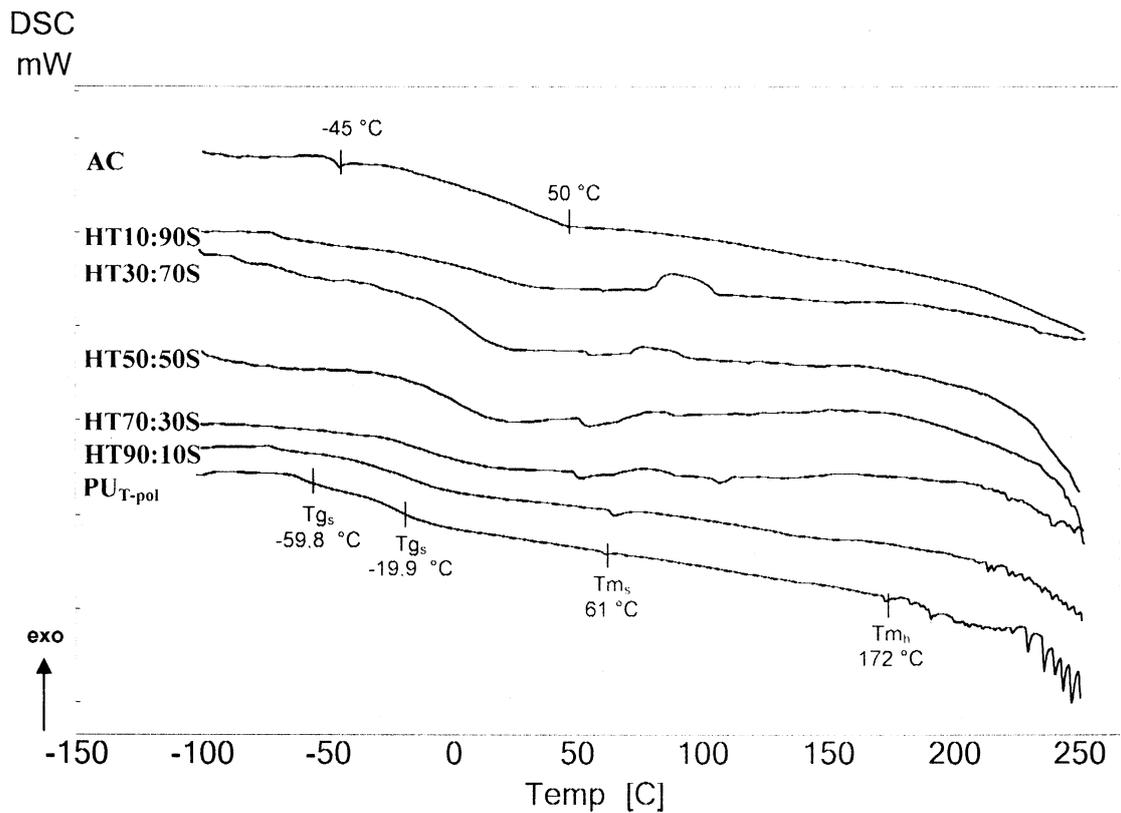


Figura III.3.2.1.7.1- Curvas de DSC de PU_{T-pol}, de AC y de sus correspondientes sistemas híbridos conteniendo SDS.

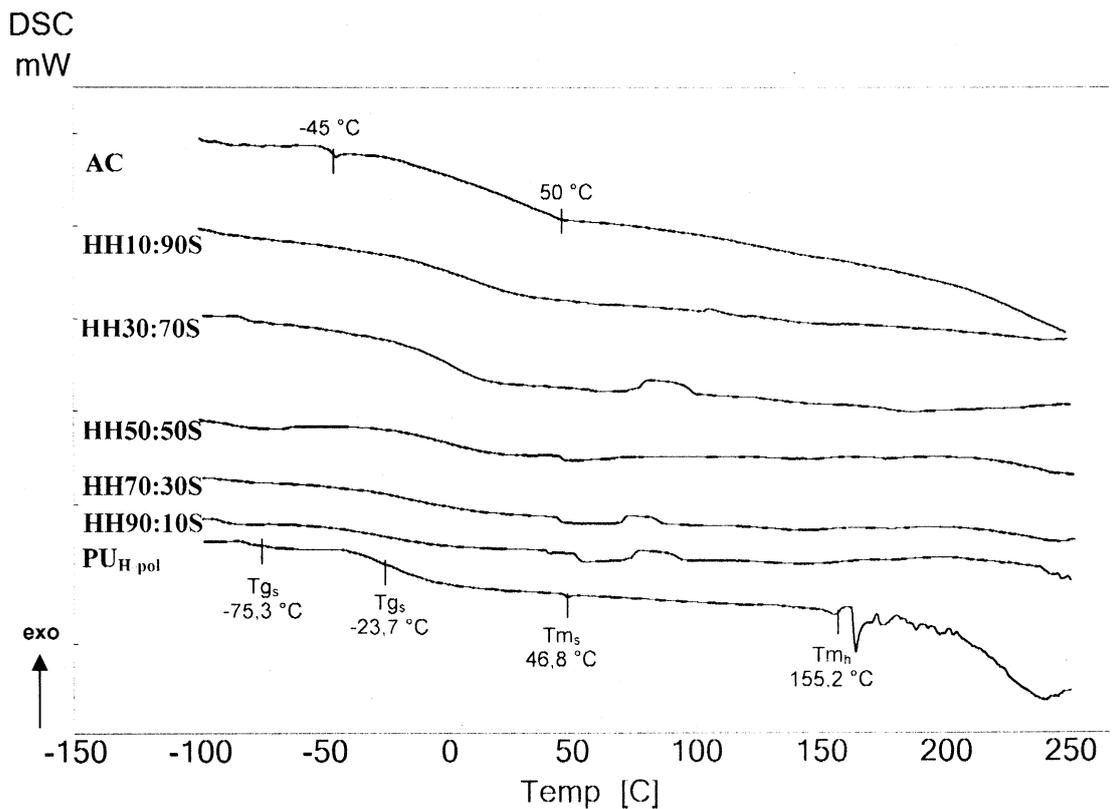


Figura III.3.2.1.7.2- Curvas de DSC de PU_{H-pol}, de AC y de sus correspondientes sistemas híbridos conteniendo SDS.

III.3.2.1.8- Dispersión de rayos-X a bajos ángulos (SAXS)

Los espectros SAXS de las muestras pertenecientes a las series de híbridos poliuretano/acrílico preparadas a partir de los poliuretanos PU_T y PU_H constituye una de las diferencias encontradas en este estudio. En la Figura III.3.2.1.8.1 se presentan las curvas SAXS de PU_{T-pol} , los correspondientes sistemas híbridos y el polímero acrílico, antes y después del tratamiento térmico. Al igual que en el sistema basado en IPDI, el PU_{T-pol} posee un pico de dispersión ancho alrededor de $q=0.1 \text{ \AA}^{-1}$ propio de la estructura laminar de los poliuretanos. Este pico se va haciendo gradualmente más pequeño a medida que aumenta el contenido de acrílico, hasta alcanzar la muestra HT90:10S, la cual presenta un máximo de dispersión bien definido alrededor de $q = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$. Al realizar el tratamiento térmico se observa un pequeño corrimiento del máximo de dispersión de esta muestra, siendo este el único cambio detectado en los espectros. Por otra parte, las muestras pertenecientes a la serie preparada en base al sistema H12MDI (Figura III.3.2.1.8.2, antes y después del curado) presentan un comportamiento levemente diferente. Como en los casos anteriores, el poliuretano polimerizado PU_{H-pol} presenta el pico ancho a $q=0,1 \text{ \AA}^{-1}$, el cual disminuye en intensidad a medida que se incorpora acrílico a su estructura, pero a diferencia de estos, la muestra HH30:70S ya presenta un pico de dispersión localizado a $q= 0,157 \text{ \AA}^{-1}$ y la muestra HH10:90S un pico ancho centrado a $0,143 \text{ \AA}^{-1}$, mostrando ésta última el comportamiento habitual hallado para este porcentaje de acrílico. Con el tratamiento térmico, si bien los máximos de dispersión de ambas muestras (HH30:70S y HH10:90S) se centran en un valor aproximado de $q = 0,155 \text{ \AA}^{-1}$, no se observan cambios significativos. Es notable como después del tratamiento térmico el máximo ancho de dispersión del poliuretano polimerizado se muestra más definido, lo cual indica que éste aumenta la organización de sus segmentos duros con el tratamiento térmico.

Comparando el comportamiento de las muestras conteniendo 70 %p/p de contenido de acrílico para las distintas series preparadas en este trabajo, se observa que en el sistema IPDI la muestra HI30:70S es la que presenta un comportamiento diferente antes y después del tratamiento térmico, exhibiendo una separación de fases con el curado. Sin embargo, la muestra análoga en el sistema H12MDI, HH30:70S, se encuentra segregada antes del tratamiento térmico, mientras que para la muestra equivalente perteneciente a la serie TMXDI (HT30:70S) no muestra máximos de dispersión en ninguno de los casos, donde la segregación de fases solo se observa en esta serie en HT10:90S (antes y después del tratamiento térmico). Esto indica que la elección del diisocianato para la preparación del poliuretano a ser utilizado

en la preparación del híbrido tiene una influencia directa sobre la homogeneidad de los sistemas resultantes.

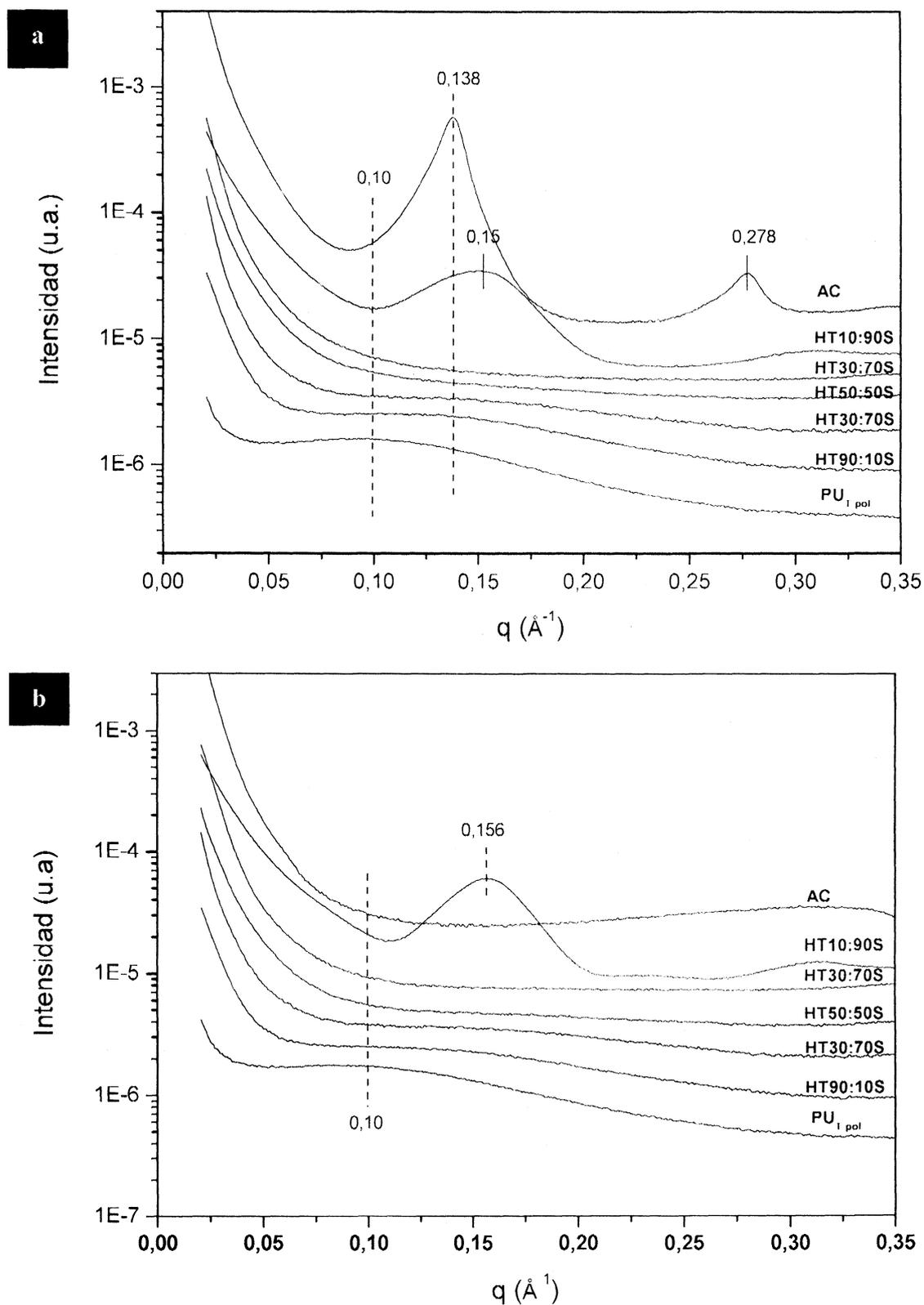


Figura III.3.2.1.8.1- Curvas SAXS de PU_{T-pol}, AC y sistemas híbridos preparados en base a TMXDI (a: sin tratamiento térmico: b: con tratamiento térmico).

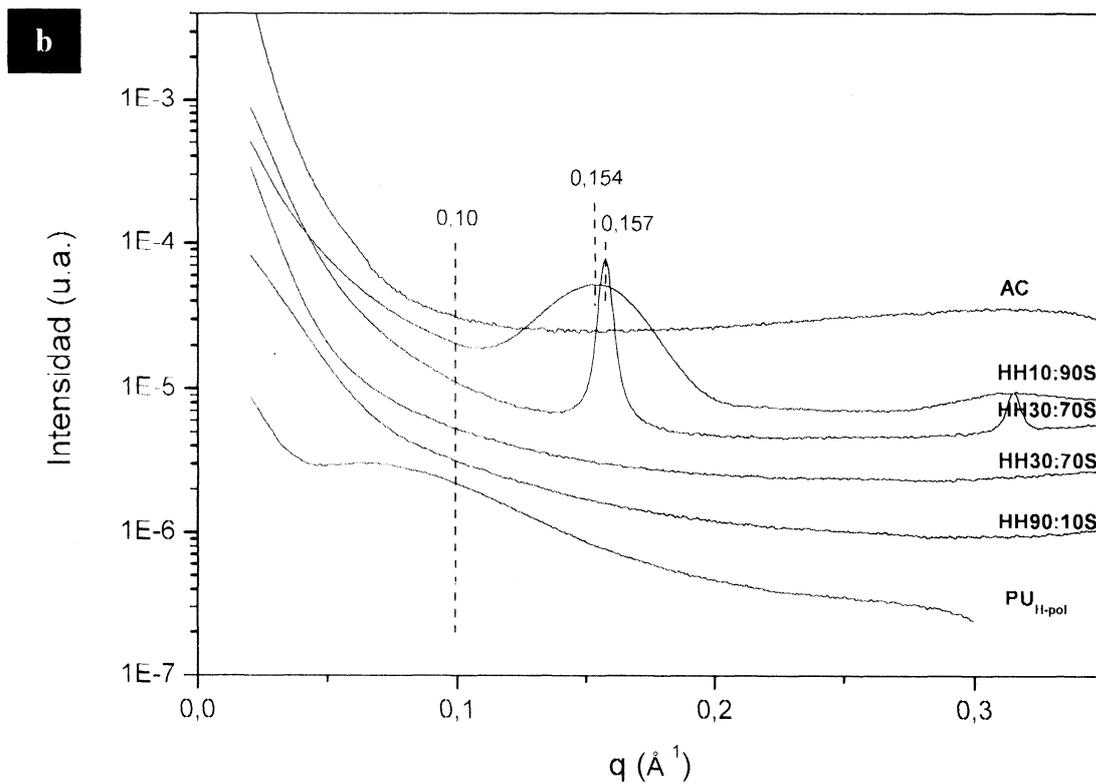
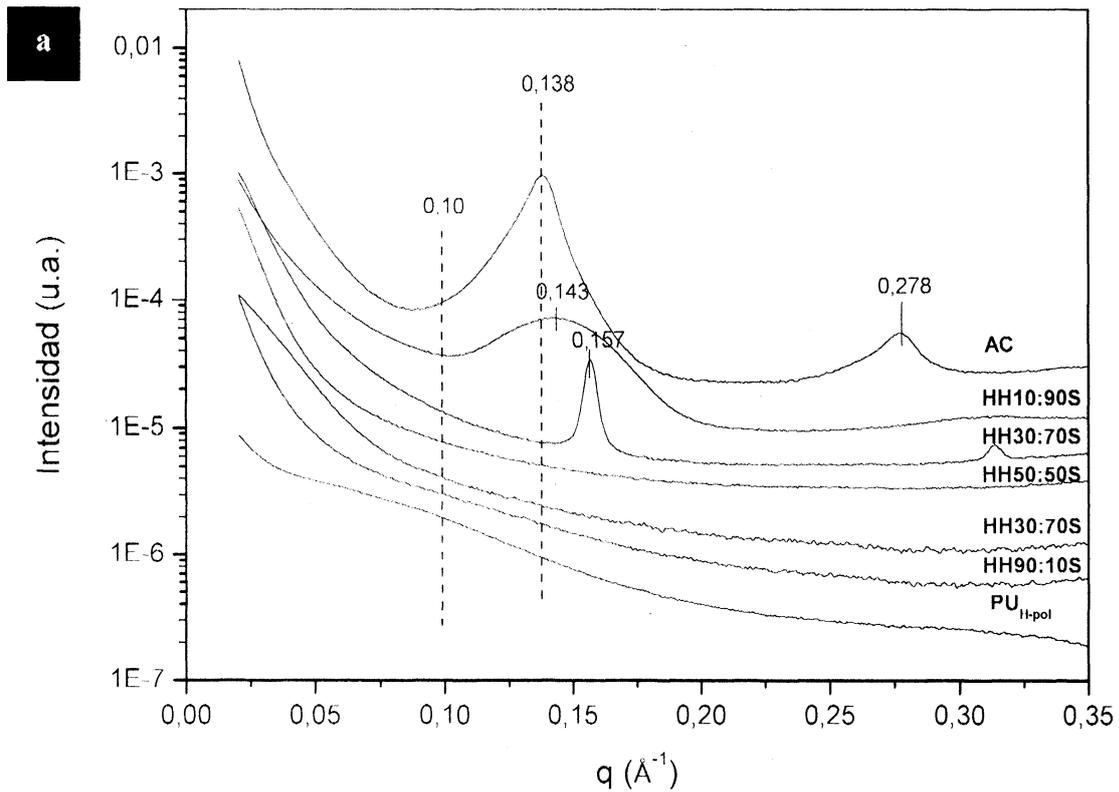


Figura III.3.2.1.8.2- Curvas SAXS de PU_{H-pol}, AC y sistemas híbridos preparados en base a H12MDI (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

III.3.2.1.9- Propiedades mecánicas

Los sistemas preparados utilizando TMXDI como diisocianato son más blandos que sus análogos sintetizados con IPDI, mientras que los sintetizados a partir de H12MDI son más duros. Esto está relacionado a la organización de los dominios duros en el poliuretano, la cual se ve ampliamente favorecida en los poliuretanos preparados en base a H12MDI por su estructura más lineal, siendo esta situación diferente para los poliuretanos sintetizados empleando TMXDI, debido a la rigidez que le confiere la presencia del anillo aromático en la molécula de diisocianato. Esta situación se ve reflejada en las propiedades físicas de los sistemas obtenidos a partir de ellos, los cuales resultan ser más blandos o más duros respecto de los sistemas análogos preparados a partir de IPDI, aunque con una tendencia a un comportamiento similar a medida que aumenta el contenido de acrílico. Una de las propiedades que muestra claramente este comportamiento es la resistencia a la tracción.

En la Figura III.3.2.1.9.1 se muestran las curvas tensión-deformación de PU_{T-pol} , del polímero AC y de los sistemas híbridos correspondientes antes y después del tratamiento térmico. Los parámetros obtenidos a partir de las curvas se presentan en la Tabla III.3.2.1.9.1. El PU_{T-pol} antes del tratamiento térmico, presenta una curva tensión-deformación muy diferente a las correspondientes curvas PU_{I-pol} , mostrada en la sección III.3.1.1.11, como también para PU_{H-pol} (Figura III.3.2.1.9.2). Esta se caracteriza por poseer una gran elongación en el punto de ruptura (aproximadamente 800 %), con un módulo elástico y tensión en la ruptura relativamente bajos (2.7 MPa y 0,4 MPa, respectivamente) respecto de los otros dos poliuretanos. En adición, el máximo de tensión no se registra en el punto de ruptura, sino aproximadamente a una elongación porcentual de 550 % donde llega hasta un valor de 1,1 MPa. El tratamiento térmico cambia notablemente la resistencia a la tracción de este material, donde se observa que al incremento del módulo y la tensión en la ruptura, se suma la disminución de la elongación porcentual en el punto de ruptura.

Al analizar los sistemas híbridos, se observa para la elongación en el punto de ruptura que esta disminuye al incorporar el componente acrílico hasta un porcentaje de 10 - 30%p/p de acrílico, para luego aumentar progresivamente hasta la muestra HT30:70 donde se observa un máximo relativo para luego disminuir nuevamente en dirección a alcanzar el valor registrado para AC. Contrario a esto es el comportamiento de la tensión en la ruptura, la cual aumenta inicialmente hasta alcanzar un máximo relativo en la muestra HT70:30S, para luego disminuir cuando se agrega mas acrílico para alcanzar un mínimo relativo en HT30:70S, aumentando posteriormente hasta alcanzar el valor de tensión en la ruptura hallado para el

extremo AC. La variación del módulo elástico por otra parte, se muestra aparentemente sin cambios hasta un 70% de contenido de acrílico, pero el aumento de este componente al 90% provoca el aumento de este parámetro.

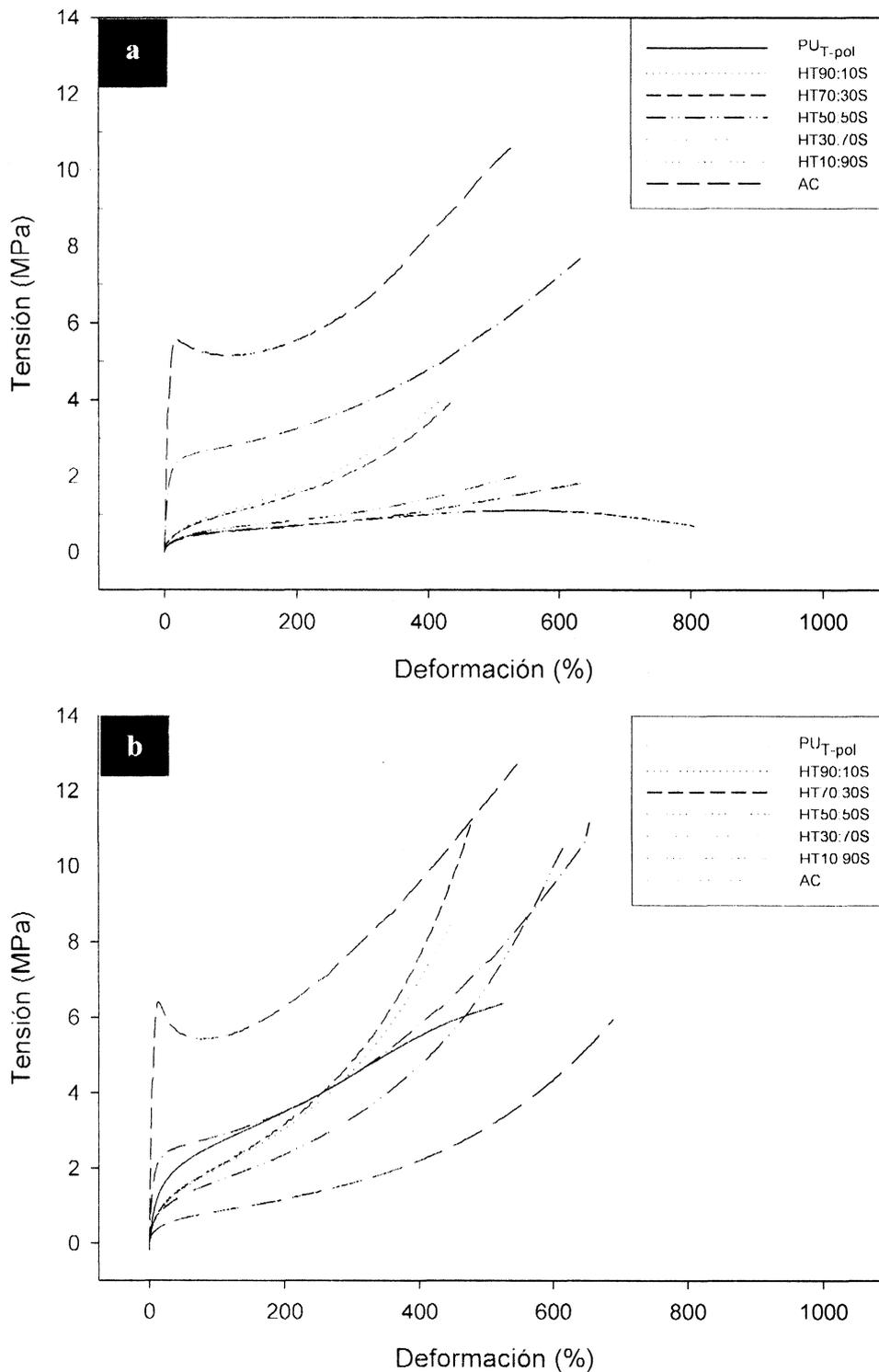


Figura III.3.2.1.9.1- Curvas tensión vs. deformación de PU_{T-pol}, de AC y de los correspondientes sistemas híbridos (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

Tabla III.3.2.1.9.1- Parámetros obtenidos a partir de las curvas de tensión-deformación de los sistemas preparados en este trabajo en base a TMXDI.

Muestra	Elongación en la ruptura (%)		Módulo (MPa)		Tensión en la ruptura (MPa)	
	ac ^a	dc ^b	ac ^a	dc ^b	ac ^a	dc ^b
PU _{T-pol}	805	474	2,7	11,0	0,4	5,4
HT90:10S / HT90:10	422 / 335	450 / 412	2,1 / 3,5	4,4 / 4,7	3,7 / 3,4	9,6 / 8,2
HT70:30S / HT70:30	432 / 420	478 / 438	2,7 / 1,4	5,2 / 2,9	4,1 / 1,7	11,4 / 7,4
HT50:50S / HT50:50	537 / 410	614 / 548	1,7 / 1,4	3,6 / 2,9	2,0 / 1,4	10,4 / 8,3
HT30:70S	642	690	1,8	1,7	1,8	6,0
HT10:90S	637	658	33,0	31,8	7,7	11,1
AC	505	535	103,9	112,7	10,3	13,6

^a antes del curado ; ^b después del curado

El tratamiento térmico no provoca un cambio significativo sobre el comportamiento general de los parámetros obtenidos a partir de las curvas con el aumento del contenido de acrílico: la elongación porcentual en el punto de ruptura exhibe un leve aumento de este parámetro para todas las muestras, la tensión en el punto de ruptura mantiene el comportamiento observado antes del tratamiento térmico pero en este caso el incremento de los valores de este parámetro es notable en particular para las muestras con bajo contenido de acrílico y, en el mismo sentido, el módulo elástico acompaña el cambio detectado para PU_{T-pol} en las muestras con bajo contenido de acrílico (HT90:10S, HT70:30S y HT50:50S), donde se observa un aumento de este parámetro con el curado.

Por otra parte, en la figura III.3.2.1.9.2 se muestran las curvas tensión-deformación de PU_{H-pol}, de AC y de los sistemas híbridos correspondientes, antes y después del tratamiento térmico. A diferencia de lo encontrado para PU_{I-pol} y PU_{T-pol}, el PU_{H-pol} se encuentra en el otro extremo del comportamiento: con un módulo elástico y tensión en la ruptura de aproximadamente 85 MPa y 20 MPa respectivamente, es el material más tenaz de los tres poliuretanos, y el curado térmico provoca en él cambios semejantes a los observados en el caso de PU_{I-pol}, donde se observa un leve aumento de todos los parámetros obtenidos a partir de su curva tensión vs deformación. Esto puede verse en la tabla III.3.2.1.9.2.

En los sistemas híbridos preparados a partir de PU_H, se observa un aumento inicial de la elongación en el punto de ruptura con el incremento del contenido de acrílico para luego disminuir progresivamente hasta alcanzar la composición de 70% de contenido de acrílico. La muestra HH10:90S da un leve aumento de este parámetro, ligeramente superior al valor registrado para el polímero AC. Un comportamiento similar es seguido por el módulo elástico, donde se observa el aumento de este parámetro para la muestra HH90:10S respecto

de PU_{H-pol}, luego una disminución hasta alcanzar un mínimo en HH30:70S y luego aumentar hasta alcanzar el comportamiento del AC. Por su parte, la tensión en la ruptura presenta el comportamiento opuesto, donde el incremento del contenido de acrílico provoca la disminución de este parámetro con un mínimo alrededor del 10-30% de contenido de acrílico, para posteriormente aumentar hacia el comportamiento del AC.

Para las muestras curadas, si bien el comportamiento general descrito para los parámetros antes del tratamiento térmico se mantiene, se detecta un interesante efecto no observado en los casos anteriores: el tratamiento térmico provoca la disminución de los parámetros hasta un contenido de acrílico del 30%. Luego de este porcentaje, cada parámetro adopta una tendencia distinta, observándose aumentos o disminuciones pero manteniendo la tendencia observada en el sistema sin curar.

Nuevamente, cualquiera sea la serie de sistemas híbridos que estudiemos, nos encontramos con un comportamiento no lineal de un extremo al otro de la composición, indicando de esta forma que los sistemas híbridos no se comportan como un sistema de mezcla ideal.

Tabla III.3.2.1.9.2- Parámetros obtenidos a partir de las curvas de tensión-deformación de los sistemas preparados en este trabajo en base a H12MDI.

Muestra	Elongación en la ruptura (%)		Módulo (MPa)		Tensión en la ruptura (MPa)	
	ac ^a	dc ^b	ac ^a	dc ^b	ac ^a	dc ^b
PU _{H-pol}	172	192	84,3	115,5	18,8	20,3
HH90:10S / HH90:10	108 / 79	92 / 122	147,2 / 146,3	128,9 / 129,8	19,6 / 16,7	14,8 / 16,2
HH70:30S / HH70:30	120 / 73	115 / 126	96,8 / 99,4	93,8 / 78,8	15,5 / 13,8	12,9 / 10,8
HH50:50S / HH50:50	253 / 245	448 / -	41,7 / 44,9	49,3 / 40,7	13,2 / 13,3	11,3 / -
HH30:70S	371	395	17,9	8,2	11,0	15,9
HH10:90S	495	500	60,7	45,2	13,6	9,8
AC	505	535	103,9	112,7	10,3	13,6

^a antes del curado ; ^b después del curado

Para mayor facilidad de comparación entre los diferentes sistemas híbridos preparados a partir de los distintos poliuretanos, en la Figura III.3.2.1.9.3 se muestra la elongación en el punto de ruptura, la tensión en el punto de ruptura y el módulo elástico para los tres sistemas preparados antes del tratamiento térmico.

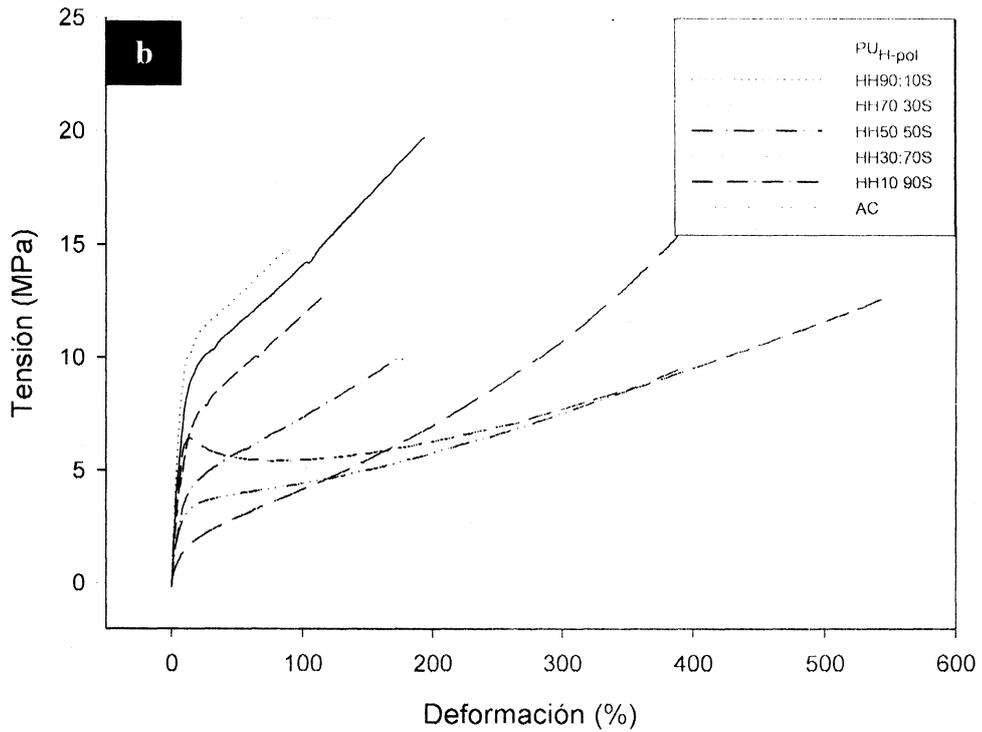
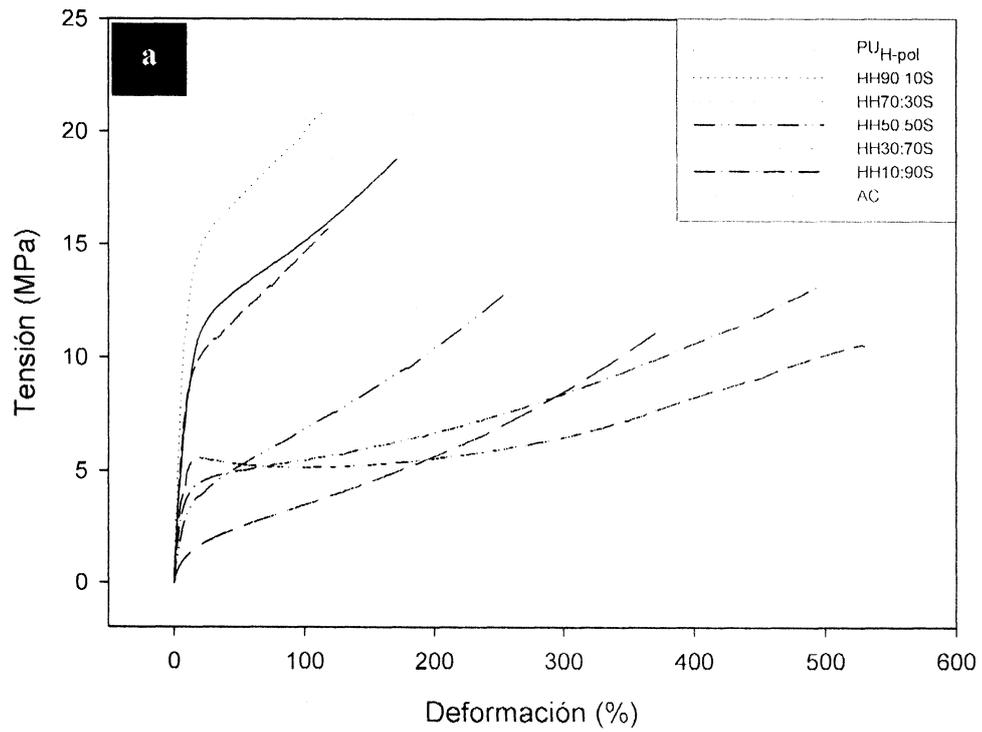


Figura III.3.2.1.9.2- Curvas tensión vs. deformación de PU_{H-pol}, de AC y de los correspondientes sistemas híbridos (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

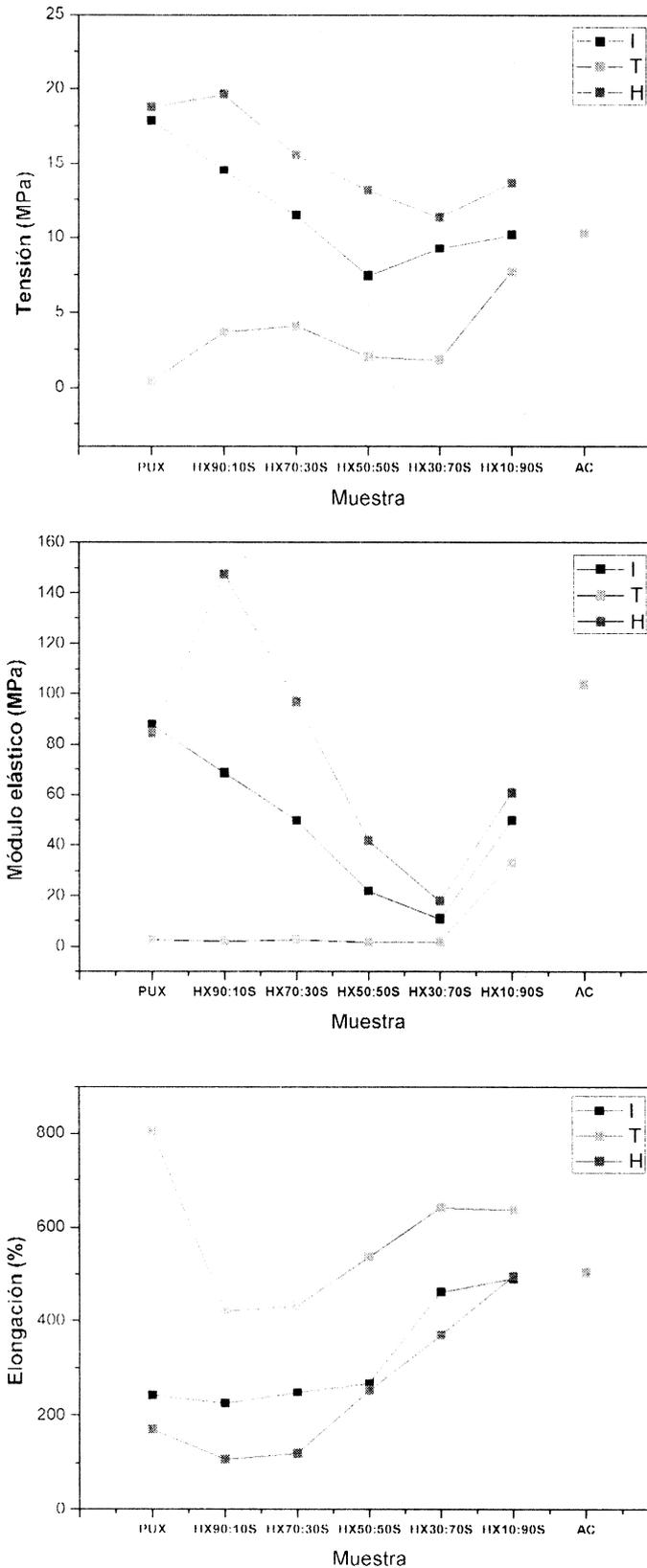


Figura III.3.2.1.9.3- Comparación entre la elongación en el punto de ruptura, la tensión en el punto de ruptura y el módulo elástico para las tres series de sistemas híbridos antes del tratamiento térmico.

Además de las tendencias descritas sobre la variación de los parámetros obtenidos a partir de las curvas tensión deformación, es posible observar claramente las diferencias existentes para la resistencia a la tracción según el poliuretano empleado en la preparación de los híbridos.

Como ya indicamos, los tres poliuretanos se comportan en forma diferente debido a que, según el diisocianato empleado en su síntesis será el ordenamiento interno entre los segmentos duros y blandos que este posea. Es de esperar por lo tanto, que las características de los sistemas poliuretánicos se trasladen a los sistemas híbridos, dando como resultado sistemas de mayor o menor tenacidad dependiendo del poliuretano empleado en su preparación como del porcentaje de acrílico que contenga el sistema híbrido.

Es importante destacar que las muestras que contienen más de 70 %p/p de acrílico poseen parámetros similares, indicando que en éstas la presencia del componente AC ejerce una influencia preponderante, restándole importancia al tipo de poliuretano empleado en su preparación. Por otra parte, las muestras que contienen 70 %p/p de contenido de acrílico, indican que esa concentración de acrílico se consolida como un punto de inflexión en el comportamiento de los parámetros, observándose un cambio en la tendencia general del comportamiento para todos los casos. Todos estos resultados están en consonancia con la morfología observada por SAXS, los que indican que para sistemas con un alto contenido de acrílico la fase acrílica actúa como una matriz continua siendo por lo tanto la que confiere las características generales a estos materiales.

III.3.2.1.10- Dureza Buchholz

Tanto la dureza superficial de las muestras pertenecientes a la serie basada en TMXDI (Figura III.3.2.1.10.1) como las pertenecientes a la serie basada en H12MDI (Figura III.3.2.1.10.2), exhiben un comportamiento similar al observado en los sistemas híbridos preparados en base a IPDI. Esto puede resumirse como un aumento de la dureza superficial respecto del poliuretano polimerizado cuando se incorpora un 10 % de acrílico, seguido de una disminución de la propiedad hasta alcanzar un mínimo a aproximadamente un 70% de contenido de acrílico, para luego aumentar en dirección al comportamiento del AC puro.

En el mismo sentido, cuando estas muestras son tratadas térmicamente, se observa un aumento de la dureza Buchholz para los polímeros puros como también para las muestras de híbridos con contenido de acrílico hasta el 50%, pero en menor medida para las muestras con mayor contenido de acrílico, pero el comportamiento general permanece inalterado.

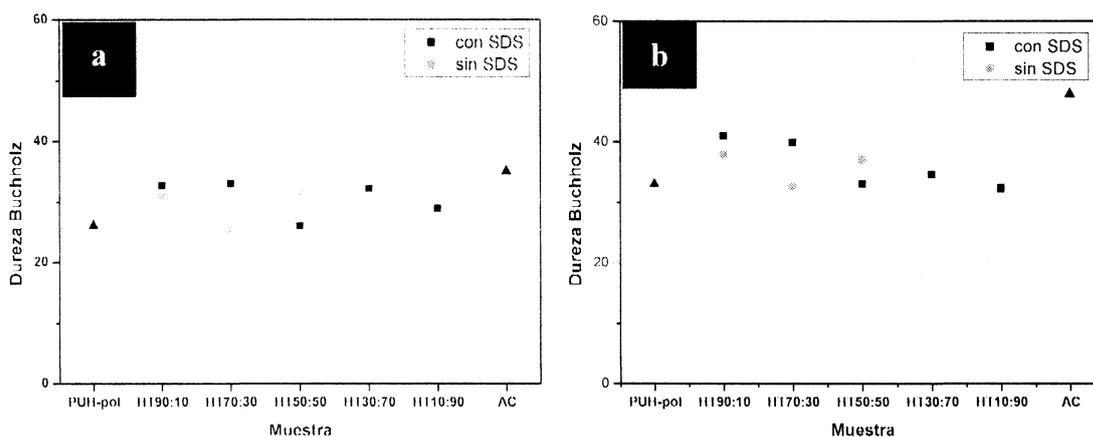


Figura III.3.2.1.10.1- Dureza Buchholz de PU_{T-pol} , de AC y de los correspondientes sistemas híbridos (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

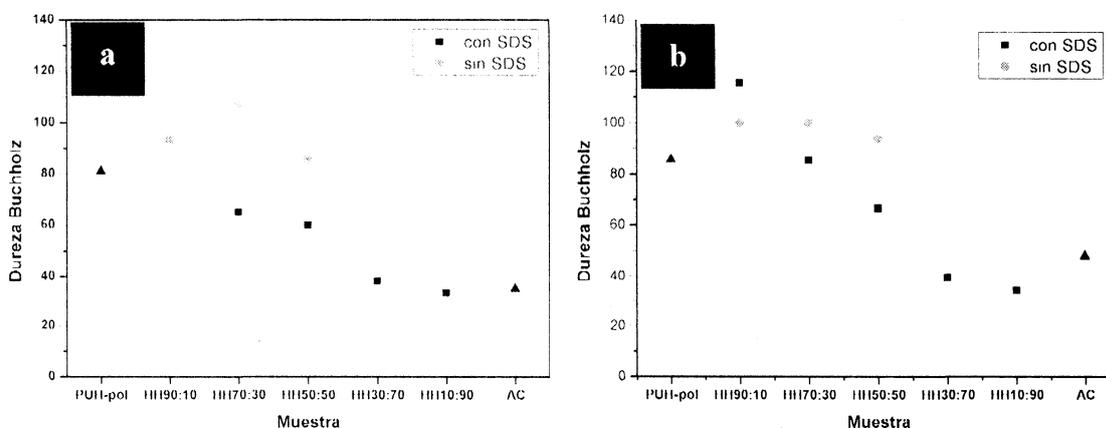


Figura III.3.2.1.10.2- Dureza Buchholz de PU_{H-pol} , de AC y de los correspondientes sistemas híbridos (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

Cómo en las observaciones realizadas en la sección III.3.1.1.11, el comportamiento de este parámetro no es lineal de un extremo al otro de la composición, tanto para las muestras sin tratamiento térmico como para las muestras curadas, indicando para estos sistemas una desviación del comportamiento de mezcla ideal. En adición, este parámetro refleja la naturaleza del poliuretano utilizado en la síntesis de los sistemas híbridos, en acuerdo con los resultados de resistencia a la tracción; es decir, los sistemas sintetizados a partir de PU_T son más blandos y los sistemas sintetizados a partir de PU_H son más duros respecto de los sistemas preparados en base a PU_I , tendiendo estos a semejarse cuando el porcentaje de acrílico es cercano al 90% (Figura III.3.2.1.10.3)

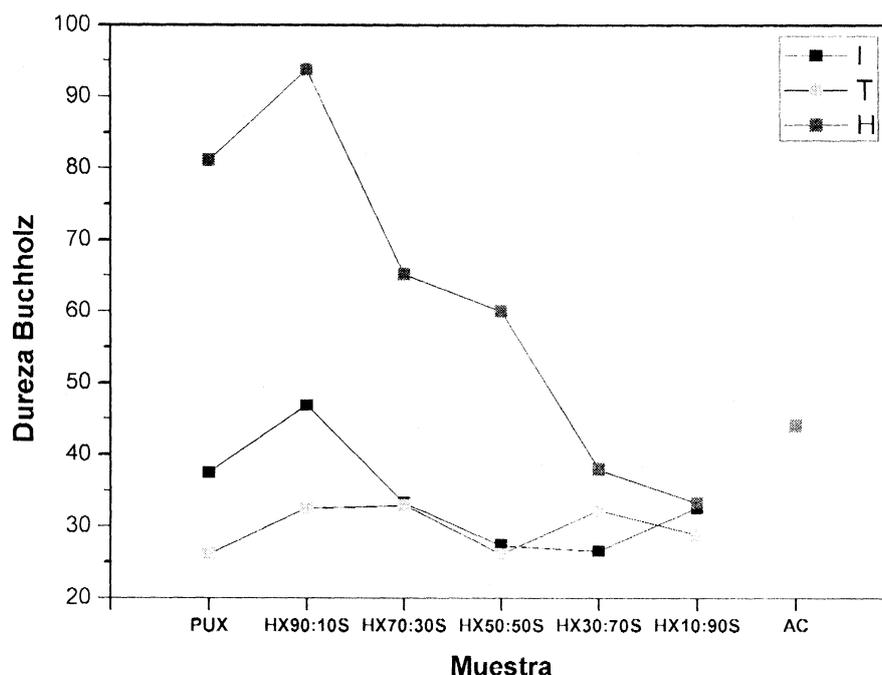


Figura III.3.2.1.10.3- Dureza Buchholz de los poliuretanos polimerizados, del polímero AC y de las correspondientes muestra híbridas para los distintos sistemas preparados en este trabajo.

III.3.2.1.11- Dureza al lápiz

La dureza al lápiz para las muestras sin curar pertenecientes a las series preparadas en base a TMXDI y H12MDI se presenta en la Figura III.3.2.1.11. Los datos muestran el mismo comportamiento observado para la dureza Buchholz y los parámetros de tensión y módulo elástico obtenidos a partir de las curvas de resistencia a la tracción presentados anteriormente. Estos reflejan tanto el comportamiento no lineal del parámetro en estudio a medida que se incrementa el contenido de acrílico en cada serie, además de marcar la diferencia entre los sistemas híbridos según el poliuretano utilizado en su preparación. También como en las propiedades presentadas anteriormente, se observa que todos los sistemas híbridos tienden a poseer valores similares de dureza al lápiz cuando el contenido de acrílico se acerca al 90% p/p. Las muestras curadas presentan rangos de dureza al lápiz similares a los de las muestras sin tratamiento térmico.

III.3.2.1.12- Rugosidad

La rugosidad de las películas del poliuretano polimerizado, el polímero acrílico y de los sistemas híbridos sintetizados en presencia y ausencia del surfactante, antes y después del

tratamiento térmico, se presentan en las Figuras III.3.2.1.12.1 y III.3.2.1.12.2 para los sistemas basados en TMXDI y H12MDI, respectivamente.

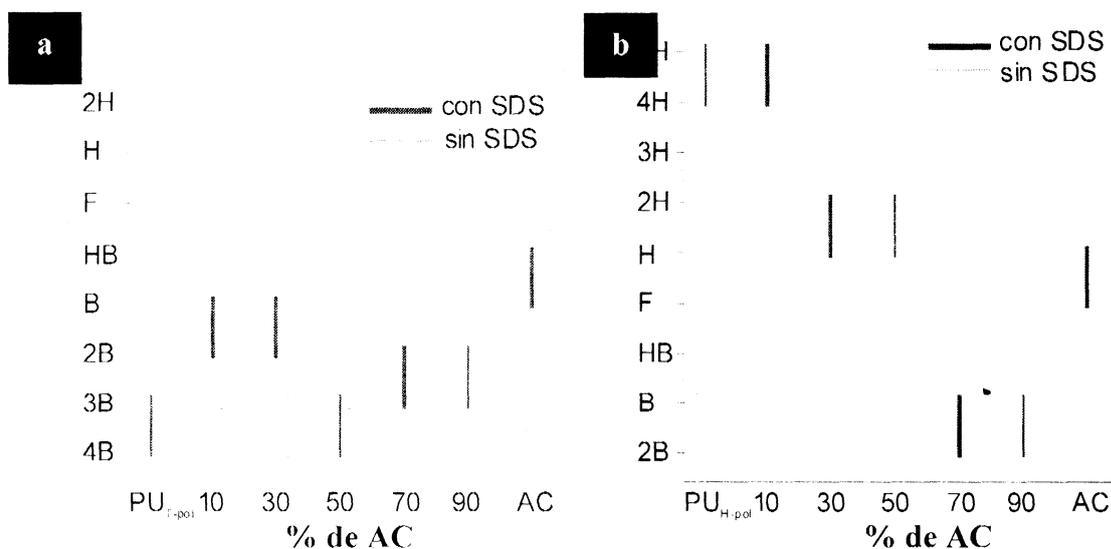


Figura III.3.2.1.11- Dureza al lápiz de poliuretano polimerizado, del AC y de las correspondientes muestras híbridas sin curar (a: sistema basado en TMXDI; b: sistema basado en H12MDI).

En las muestras pertenecientes al sistema TMXDI se encuentra la misma tendencia que la descrita para los sistema híbridos basados en IPDI, donde se observa un máximo de rugosidad al 30 %p/p de acrílico. Por el contrario, las muestras preparadas sin surfactante tienen su mayor rugosidad con el menor contenido de acrílico, aunque en general, los valores de Ra son más bajos que los registrados para los sistemas con SDS al igual que lo hallado en el sistema IPDI antes del tratamiento térmico.

Al realizar el curado (Figura III.3.2.1.12.1, b), los valores del parámetro Ra disminuyen notablemente para las muestras HT70:30S y HT50:50S mientras que la rugosidad de la muestra HT90:10S aumenta, sin producir un cambio apreciable en la rugosidad de las muestras con mayor contenido de acrílico. Por otro lado, los valores de Ra de las muestras preparadas sin SDS se modifican en el sentido contrario (Ra de HT90:10 disminuye mientras que Ra de HT70:30 y HT50:50 aumentan), acercándose estos valores a los registrados para las muestras preparadas sin SDS, marcando el mismo comportamiento entre ambas series.

Es importante destacar que las muestras híbridas preparadas en base al sistema TMXDI y H12MDI presentan valores de rugosidad más bajos que los registrados para las muestras preparadas en base a IPDI.

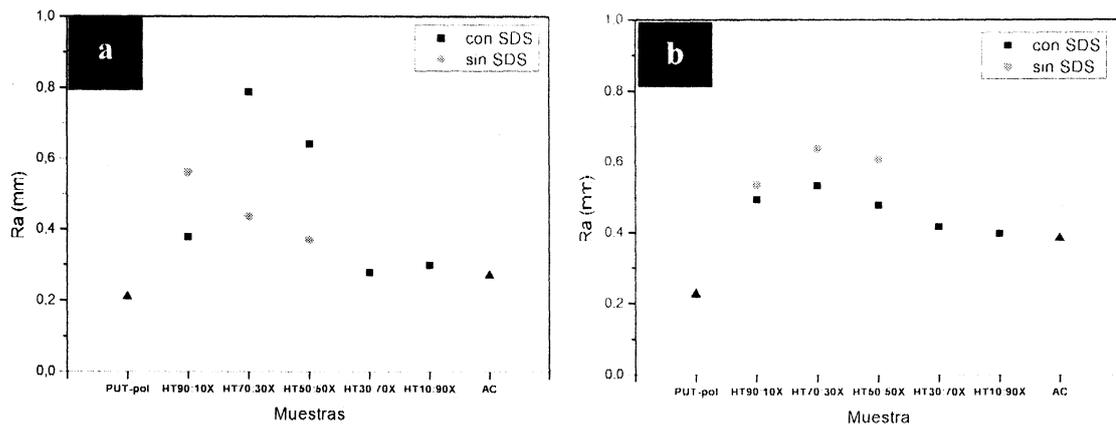


Figura III.3.2.1.12.1- Rugosidad del PU_{T-pol}, de AC y de las correspondientes muestras híbridas (a: antes y b: después del tratamiento térmico).

Por otra parte, las muestras pertenecientes a la serie H12MDI no presentan una tendencia clara con respecto al contenido de acrílico ni al curado térmico.

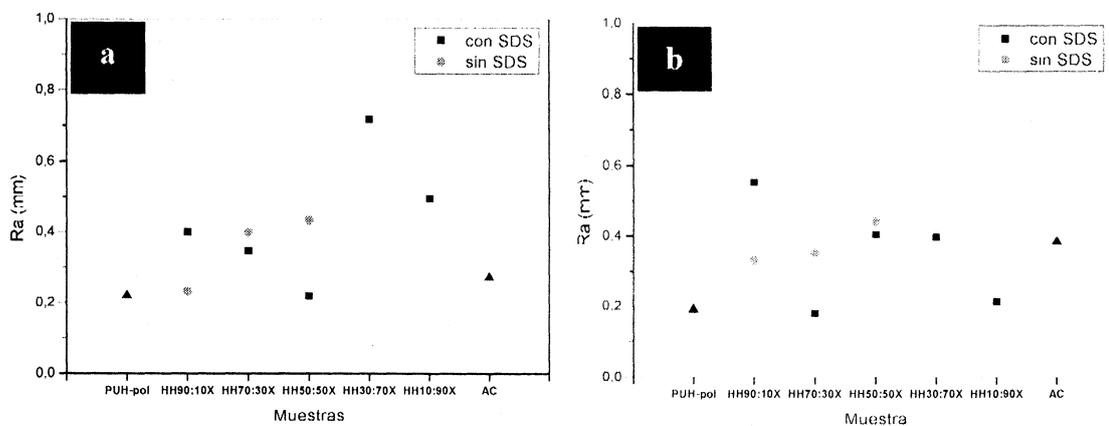


Figura III.3.2.1.12.2- Rugosidad del PU_{H-pol}, de AC y de las correspondientes muestras híbridas (a: antes y b: después del tratamiento térmico).

III.3.2.2-Mezclas físicas

III.3.2.2.1- Sistemas preparados

Al igual que para las dispersiones mezcla preparadas en base al sistema IPDI, a partir de la mezcla de la dispersiones poliuretánicas puras (PU_{T-pol} y PU_{H-pol}) con la dispersión acrílica pura (AC) mediante el procedimiento descrito en la sección experimental, se prepararon dispersiones estables de mezcla de poliuretano/acrílico con un contenido de sólidos de aproximadamente 30 %p/p.

III.3.2.2.2– Fracción gel

En acuerdo con el comportamiento observado en el sistema IPDI, las mezclas físicas de los sistemas mezcla preparados en base a TMXDI y H12MDI presentan valores de fracción gel que varían entre el valor del poliuretano polimerizado y el extremo acrílico. Nuevamente, los valores medidos son ligeramente superiores a los valores esperados para el caso de una mezcla ideal, indicando que existe algún tipo de interacción entre los componentes poliméricos que conforman la muestra. De todas formas, el comportamiento bien diferenciado entre los sistemas híbridos y los sistemas mezcla muestra claramente que, si bien ambos se encuentran compuestos por los mismos componentes de partida, éstos conforman materiales con características bien diferenciadas.

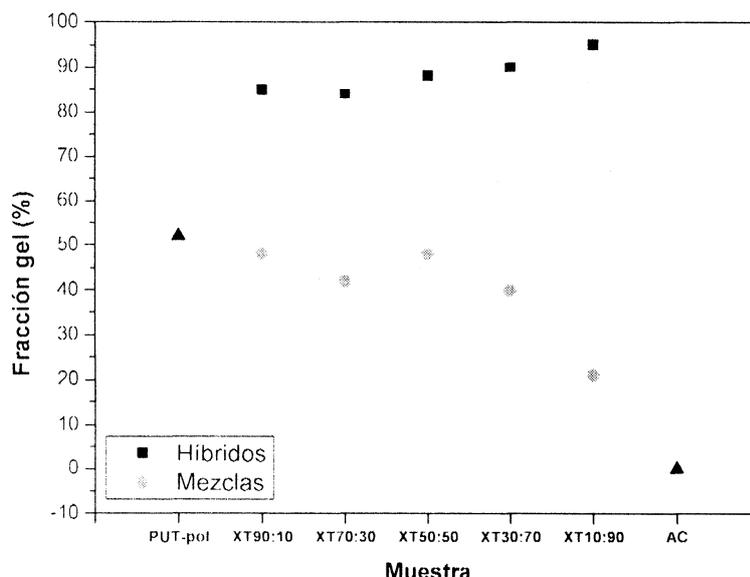


Figura III.3.2.2.2.1- Fracción gel de PU_{T-pol}, AC y sus respectivos híbridos y mezclas.

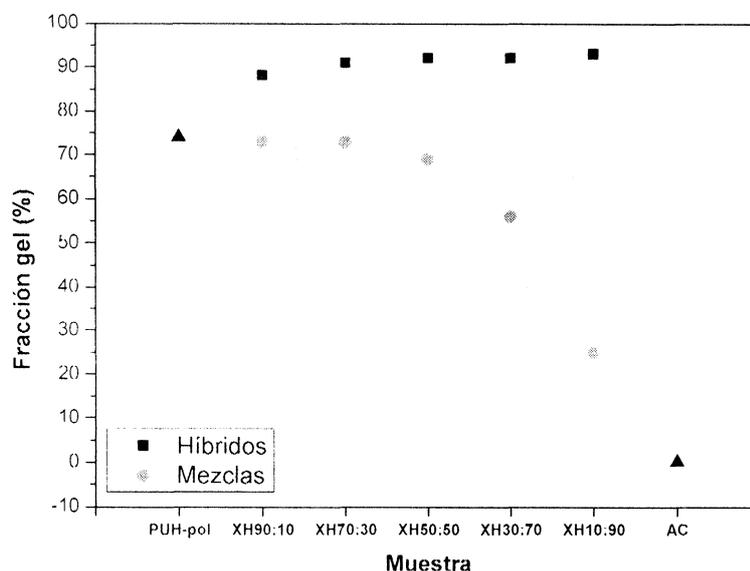


Figura III.3.2.2.2.2- Fracción gel de PU_{H-pol}, AC y sus respectivos híbridos y mezclas.

III.3.2.2.3- Espectroscopia UV-Visible

Las películas de mezclas de poliuretano/acrílico exhiben una baja absorbancia en la región de 400 – 800 nm (figura III.3.2.3), pero a diferencia del comportamiento registrado en los sistemas híbridos (aumento de la intensidad de este hombro hasta HI50:50S), se ve un cambio gradual en esta banda a medida que el contenido de acrílico aumenta, en concordancia con la tendencia encontrada en la serie preparada en base a IPDI. Los espectros UV-Visible de las muestras curadas son similares a los de las muestras sin tratamiento térmico

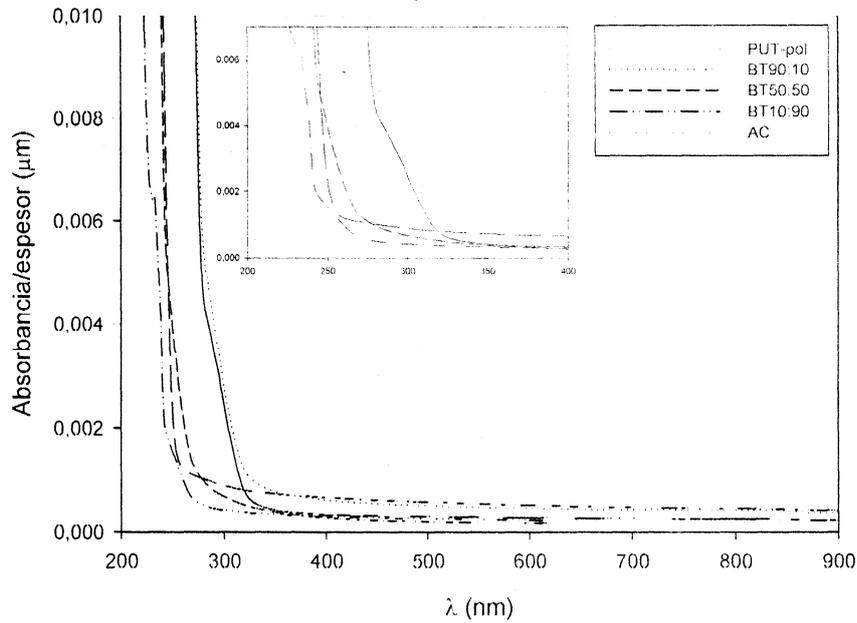


Figura III.3.2.2.3.1- Espectros UV-Visible de PU_T-pol, de AC y sus mezclas físicas sin curar.

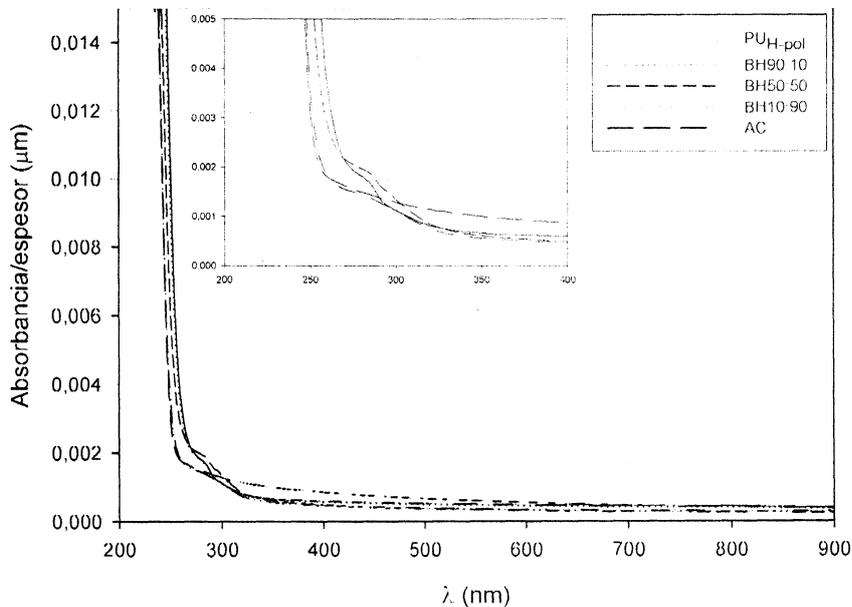


Figura III.3.2.2.3.2- Espectros UV-Visible de PU_H-pol, de AC y sus mezclas físicas sin curar.

III.3.2.2.4- Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura III.3.2.2.4.1 se presentan los espectros FTIR de PU_{T-pol} y AC, cuya interpretación fue presentada previamente, en adición a los espectros de las mezclas físicas preparadas en base al sistema TMXDI. Los espectros análogos correspondientes a la serie preparada en base al sistema H12MDI se muestran en la Figura III.3.2.2.4.2.

En ambos casos, las mezclas poseen espectros que son resultado de la combinación de las bandas de los componentes poliuretánico y acrílico puros. No obstante, a diferencia de los sistemas híbridos, en las mezclas físicas no se observan corrimientos en la región del estiramiento N-H.

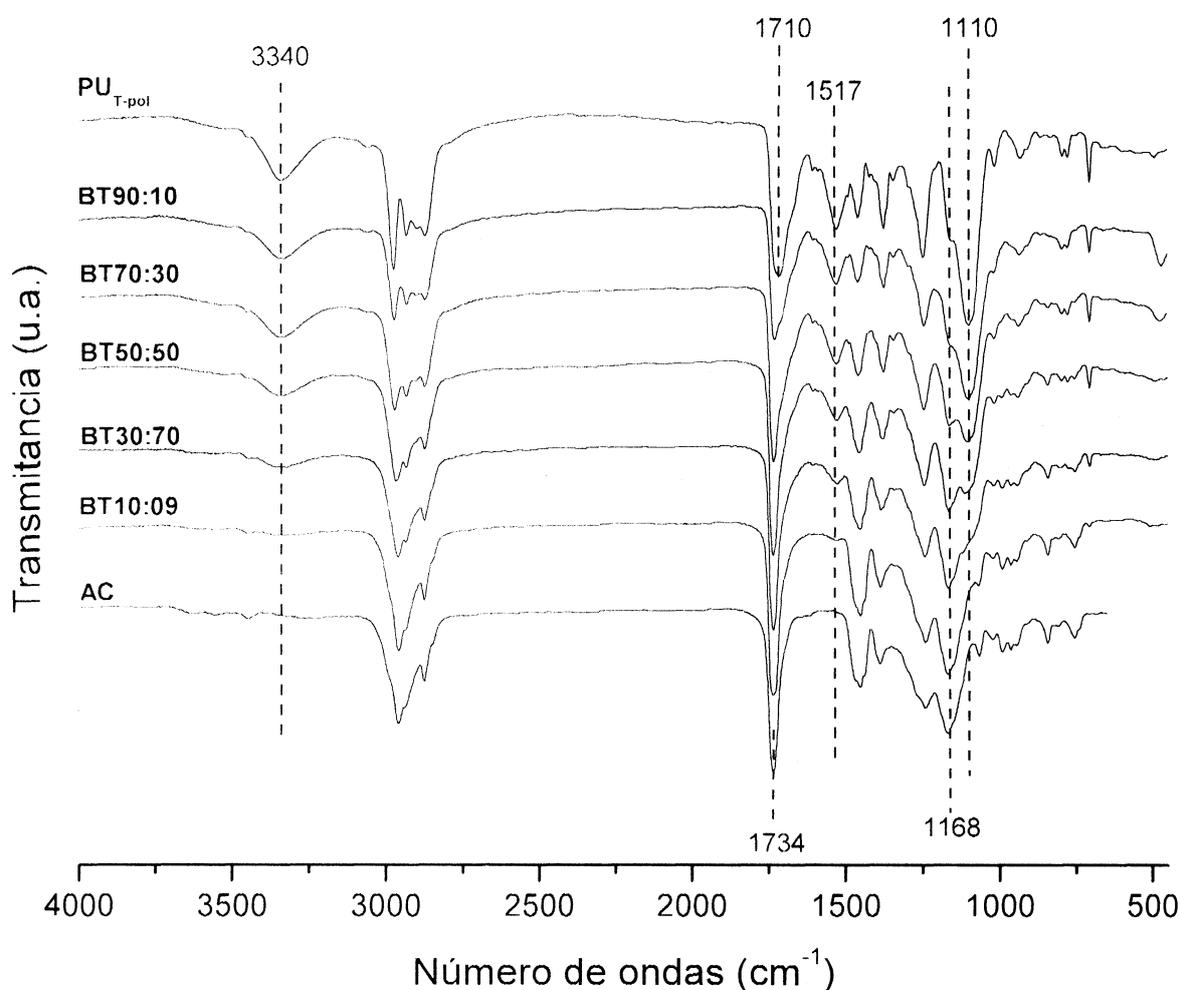


Figura III.3.2.2.4.1- Espectros FTIR de PU_{T-pol}, de AC y de las correspondientes mezclas físicas.

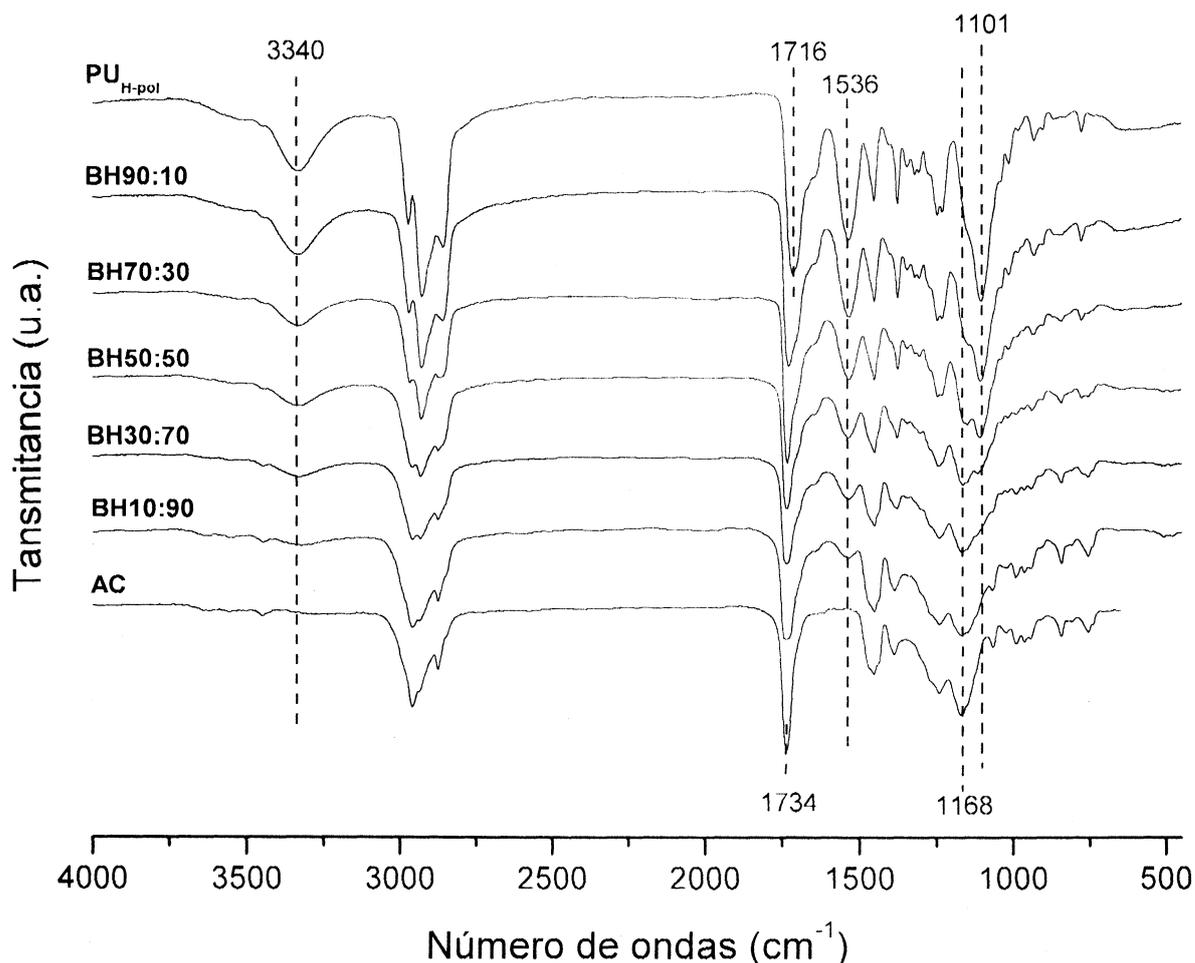


Figura III.3.2.2.4.2- Espectros FTIR de PU_{H-pol}, de AC y de las correspondientes mezclas físicas.

Para realizar una comparación más detallada de estas diferencias, en la Figura III.3.2.2.4.3 se presentan los espectros FTIR de sistema híbrido y de la mezcla física conteniendo 50%p/p de acrílico en la región de la banda de estiramiento N-H para las series basadas en TMXDI y H12MDI. En las muestras híbridas se ve claramente que la banda de estiramiento N-H está corrida a mayor número de ondas respecto de su posición en el poliuretano, en acuerdo con lo ya discutido en los sistemas híbridos cuando aumenta el contenido de acrílico. Por otra parte, en las mezclas físicas BT50:50 y BH50:50, la banda de estiramiento NH se encuentra localizada en el mismo lugar que en el poliuretano.

Estas observaciones además de confirmar que la interacción entre el componente poliuretánico y el acrílico en ambos sistemas (híbridos y mezcla) es diferente en acuerdo con lo encontrado para los sistemas basados en IPDI, también muestra que esto se cumple indistintamente del poliuretano empleado para la síntesis del sistema híbrido.

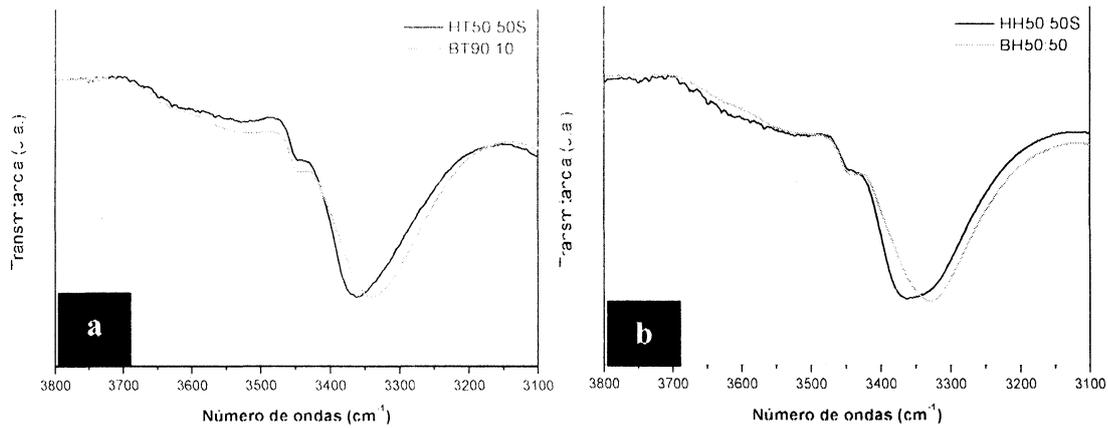


Figura III.3.2.2.4.3- Espectros de FTIR de PU_{I-pol}, de AC y de los sistemas híbrido y mezcla conteniendo 50% de contenido de acrílico en la región de la banda de estiramiento N-H (a: sistema TMXDI, b: sistema H12MDI).

III.3.2.2.5- Microscopía TEM

Al igual que lo observado para las mezclas físicas de IPDI, las micrografías de las partículas pertenecientes a los sistemas mezcla preparados en base a TMXDI y H12MDI (figura III.3.2.2.5.1 y III.3.2.2.5.2, respectivamente) no se observa la presencia de partículas con morfología “*core-shell*”. En su lugar, es apreciable la existencia de partículas con dos tamaños bien diferenciados, donde las más grandes pertenecen a las partículas poliuretánicas y las más pequeñas a las partículas de acrílico, en base a los resultados obtenidos para los tamaños de partículas de las dispersiones puras mediante DLS.

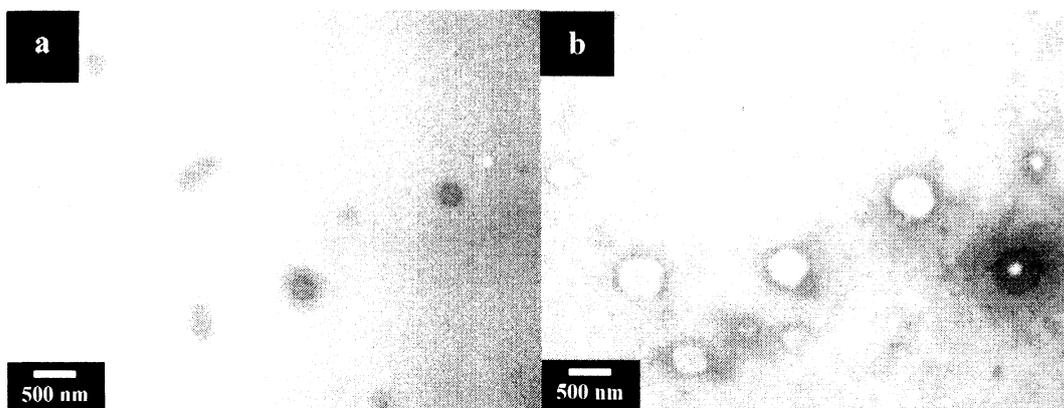


Figura III.3.2.2.5.1- Imágenes de TEM de la muestra HT50:50S y de la mezcla física BT50:50 teñida para mejorar el contraste

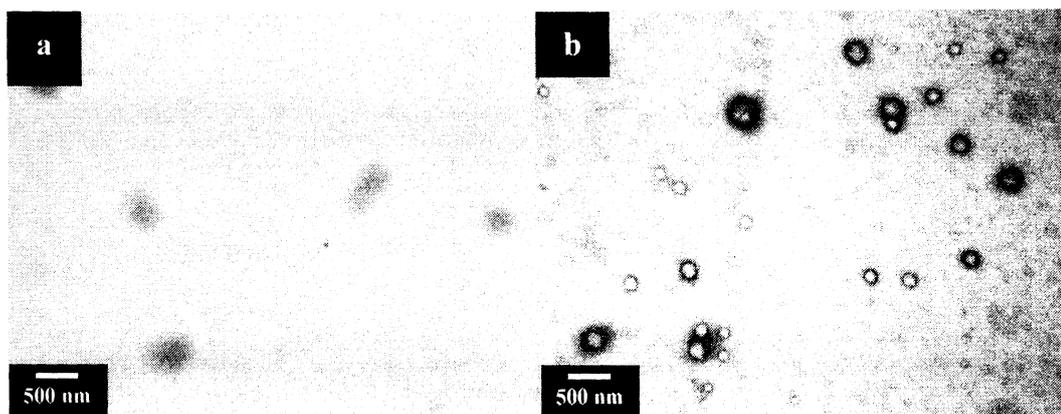


Figura III.3.2.2.5.2- Imágenes de TEM de la muestra H150:50S y de la mezcla física BI50:50 teñida para mejorar el contraste

III.3.2.2.6- Dispersión de rayos-X a bajos ángulos (SAXS)

Los espectros SAXS de las películas de las mezclas físicas BT90:10, BT50:50 y BT10:90 se presentan en la figura III.3.2.2.6. Con fines comparativos, en la misma figura se presentan los correspondientes sistemas híbridos (HT90:10S, HT50:50S y HT10:90S) en conjunto con los polímeros puros empleados como referencia (PU_{T-pol} y AC).

Como en lo observado en las mezclas físicas preparadas en base a IPDI, la incorporación de acrílico no produce la disminución de la intensidad del máximo de dispersión localizado a $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$. Tanto el sistema híbrido como la mezcla física con contenido de acrílico de 90 %p/p presentan segregación de los materiales que las componen en base al tipo de curva SAXS que ellas exhiben. Sin embargo, la posición de los máximos es diferente en cada caso: mientras la muestra BT10:90 presenta su máximo al mismo valor que el pico observado en el AC, este se encuentra desplazado hacia valores de q más altos en HT10:90S, en acuerdo con lo hallado para IPDI.

Nuevamente se ve que los sistemas híbridos difieren de los sistemas mezcla. Por otra parte, mas allá de las diferencias esperadas por las características particulares que los diisocianatos confieren a sus poliuretanos, se ve que existen analogías entre los sistemas mezclas provenientes de diferentes poliuretanos.

De todas formas, es necesaria la recolección de medidas adicionales para finalizar el estudio de los sistemas mezcla basados en H12MDI como también el efecto del tratamiento térmico sobre las mezclas físicas de ambos sistemas. Estas medidas requieren de una presentación de proyectos adicionales en el LNLS, los cuales están en progreso, por lo que estos aspectos serán motivo de un trabajo futuro.

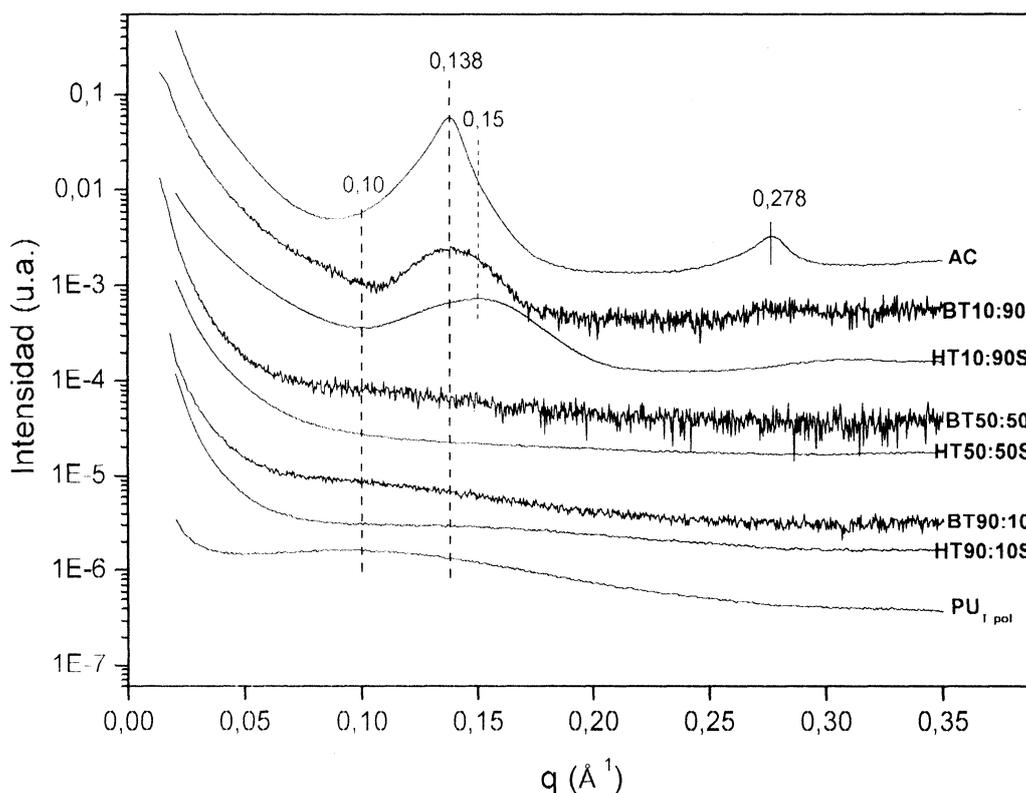


Figura III.3.2.2.6- Curvas de SAXS de las películas sin curar de PU_{T-pol} , de AC, de los sistemas híbridos HT90:10S, HT50:50S y HT10:90S, y de las mezclas físicas BT90:10, BT50:50 y BT10:90.

III.3.2.2.7- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Como en el caso presentado en la sección III.3.2.7 para las mezclas físicas preparadas en base a las dispersiones de PU_{I-pol} y AC, las mezclas físicas de los sistemas basados en PU_{T-pol} y PU_{II-pol} presentan curvas de DSC con características relacionadas a los materiales que las componen, demostrando que en estos sistemas existe una marcada separación de fases entre el componente poliuretánico y el acrílico respecto de las muestras híbridas.

La Figura III.3.2.2.7.1 muestra las curvas de DSC del PU_{T-pol} , de AC, de las mezclas físicas BT90:10, BT50:50 y BT10:90, y los correspondientes sistemas híbridos para su comparación. Para BT90:10 no se detectan cambios en la posición de T_{gs} , como también no se detecta la T_{ms} . A diferencia de HT90:10S, se observa que la T_{mh} se encuentra a valores de temperatura similares a los observado en el poliuretano. En adición se observa una transición alrededor de $115^{\circ}C$ probablemente relacionada con el AC. Algo similar ocurre para BT50:50 y BT10:90, donde T_{gs} no registra ningún corrimiento (la transición es de menor intensidad) y no se detecta ninguna transición en la zona de T_{ms} . Como en BT90:10, aparece en ambas

mezclas una transición amplia alrededor de los 90 °C y la observación de la transición a temperaturas de alrededor de la T_{m_h} . La observación clara de las transiciones en la región de $T = 100$ °C y la zona de temperatura de fusión de los segmentos duros del poliuretano, indica que las mezclas físicas son materiales más segregados en fase que los correspondientes sistemas híbridos, donde las curvas presentan características relacionadas con los materiales que las componen.

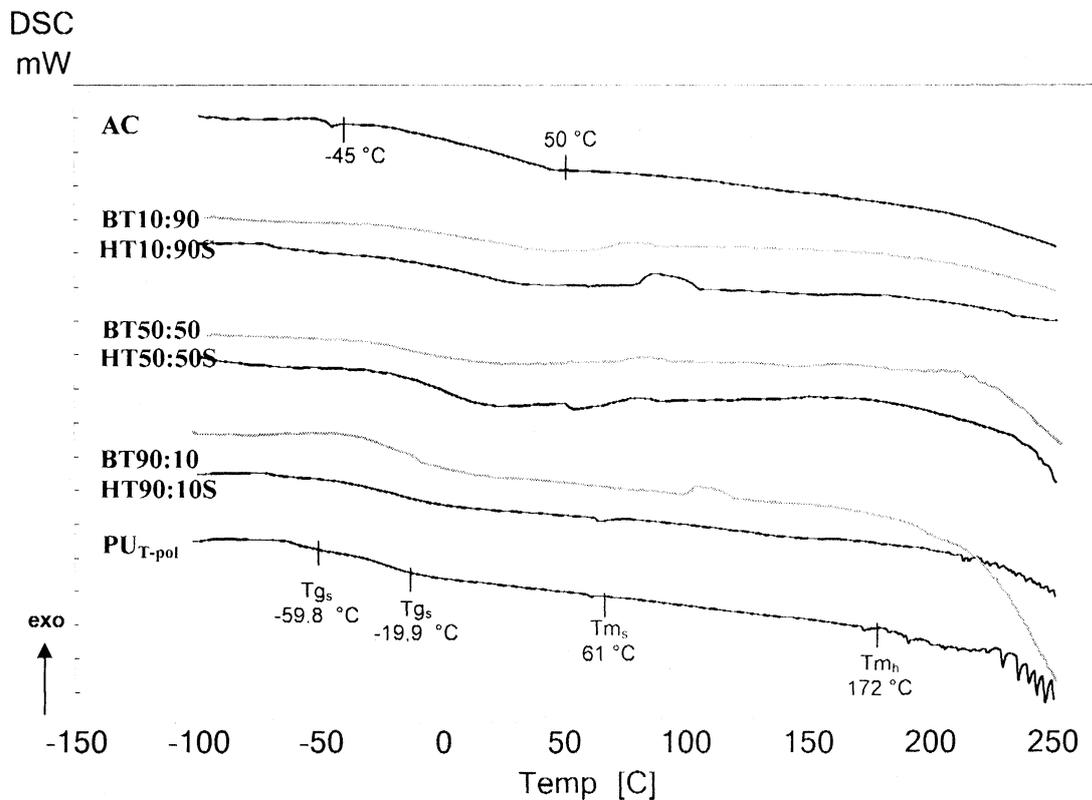


Figura III.3.2.2.7.1- Curvas de DSC de PU_{T-pol}, de AC, de las mezclas físicas BT90:10, BT50:50 y BT10:90 y de los correspondientes sistemas híbridos.

Análogamente, las mezclas preparadas por combinación de las dispersiones PU_{H-pol} y AC (Figura III.3.2.2.7.1), exhiben un comportamiento similar al descrito para los sistemas anteriores.

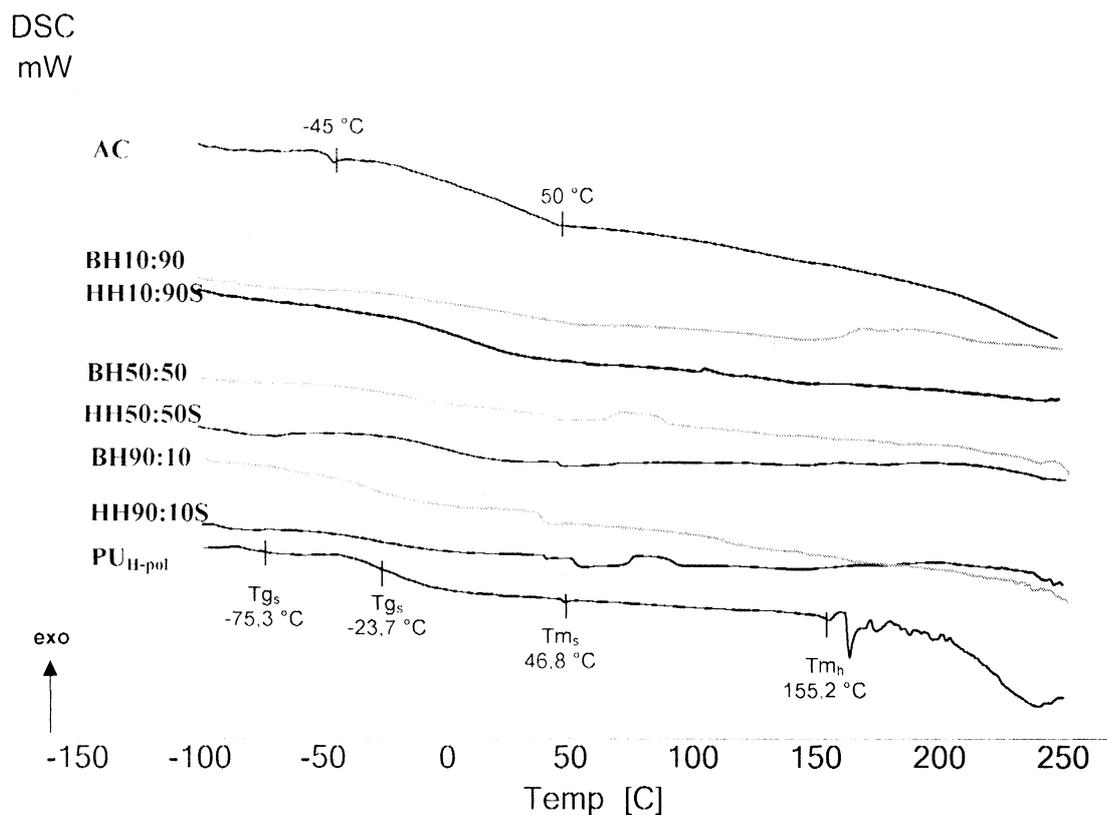


Figura III.3.2.2.7.2- Curvas de DSC de PU_{H-pol}, de AC, de las mezclas físicas BH90:10, BH50:50 y BH10:90 y de los correspondientes sistemas híbridos.

III.3.2.2.8- Propiedades mecánicas

La Figura III.3.2.2.8.1 presenta las curvas tensión-deformación para las mezclas físicas del sistema preparado en base a TMXDI en conjunto con los polímeros utilizados como referencia, antes y después del tratamiento térmico.

Las mezclas físicas presentan un cambio gradual en el comportamiento de sus curvas tensión-deformación de un extremo al otro de la composición (del poliuretano al acrílico), lo cual está en acuerdo con el comportamiento de un sistema de mezcla. Dicho comportamiento también puede ser observado en los parámetros presentados en la Tabla III.3.2.2.8.1. Las muestras curadas térmicamente presentan la misma tendencia observada para las muestras sin curar en cuanto al cambio gradual del comportamiento de tensión-deformación con el aumento del contenido de acrílico. Sin embargo, al analizar los parámetros característicos obtenidos a partir de las curvas luego del curado se observa que no sufren cambios significativos, al igual a lo observado en el sistema IPDI.

Tabla III.3.2.2.8.1- Parámetros obtenidos a partir de las curvas de tensión-deformación de las mezclas físicas preparadas en base a TMXDI.

Muestra	Elongación en la ruptura (%)		Módulo (MPa)		Tensión en la ruptura (MPa)	
	ac ^a	dc ^b	ac ^a	dc ^b	ac ^a	dc ^b
PU _{T-pol}	805	474	2,7	11,0	0,4	5,4
BT90:10	726	669	7,8	7,6	4,4	4,9
BT70:30	684	749	11,2	9,3	6,4	7,6
BT50:50	647	683	17,6	18,6	6,8	8,6
BT30:70	590	718	33,5	34,4	7,9	11,2
BT10:90	494	543	77,9	82,2	9,9	12,6
AC	505	535	103,9	112,7	10,3	13,6

^aac: antes del curado; ^bdc: después del curado.

Análogamente, las curvas de las mezclas físicas de las muestras preparadas en base a PU_{H-pol} exhiben el mismo tipo de comportamiento, pasando del extremo de PU_{H-pol} al AC de manera progresiva, lo cual puede verse en la figura III.3.2.2.8.2. De la misma manera, los parámetros obtenidos a partir de las curvas de resistencia a la tracción confirman esta tendencia (tabla III.3.2.2.8.2)

Tabla III.3.2.2.8.2- Parámetros obtenidos a partir de las curvas de tensión-deformación de las mezclas físicas preparadas en base a H12MDI.

Muestra	Elongación en la ruptura (%)		Módulo (MPa)		Tensión en la ruptura (MPa)	
	ac ^a	dc ^b	ac ^a	dc ^b	ac ^a	dc ^b
PU _{H-pol}	172	192	84,3	115,5	18,8	20,3
BH90:10	160	221	113,4	101,7	16,8	18,4
BH70:30	225	267	94,3	95,3	14,9	16,7
BH50:50	329	359	95,9	86,7	15,3	15,1
BH30:70	383	463	87,7	87,0	12,2	15,4
BH10:90	508	461	87,2	91,1	12,7	11,9
AC	505	535	103,9	112,7	10,3	13,6

^aac: antes del curado; ^bdc: después del curado.

Las muestras curadas térmicamente presentan la misma tendencia observada para las muestras sin curar en cuanto al cambio gradual del comportamiento de tensión-deformación con el aumento del contenido de acrílico. Sin embargo, al analizar los parámetros característicos obtenidos a partir de las curvas luego del curado térmico, se observa que tanto la deformación como la tensión en el punto de ruptura, tienden a aumentar para las muestras con un contenido de acrílico hasta el 70%, mientras que el módulo elástico no sufre cambios significativos. En este caso particular, el hecho de que el sistema en base a H12MDI sea más

duro, el curado posiblemente mejore la coalescencia del mismo dando como consecuencia el aumento en los valores indicados, manteniéndose el módulo inalterado ya que este es más representativo del tipo de material.

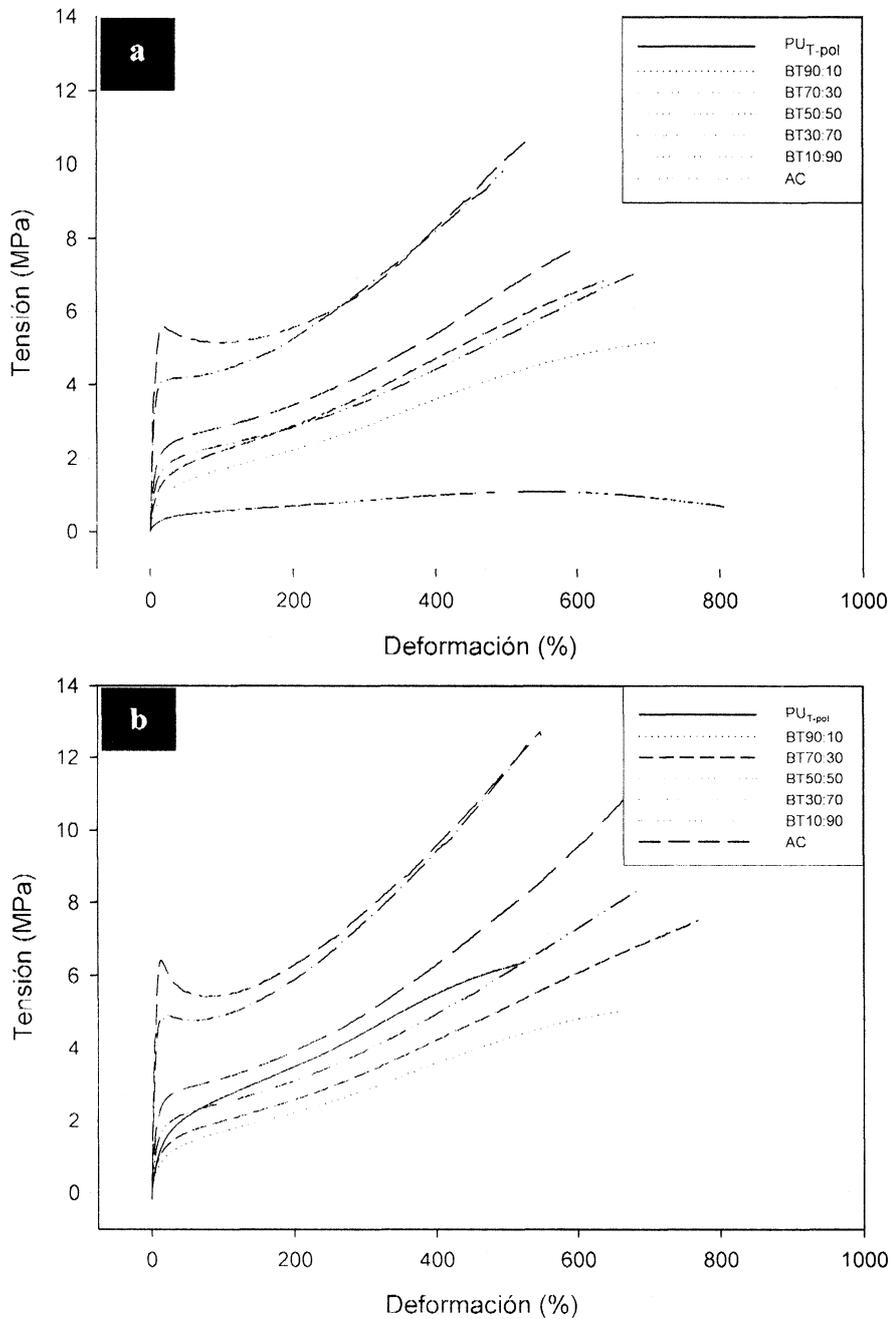


Figura III.3.2.2.8.1- Curvas tensión vs. deformación de PU_{T-pol}, de AC y de los correspondientes sistemas mezcla (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

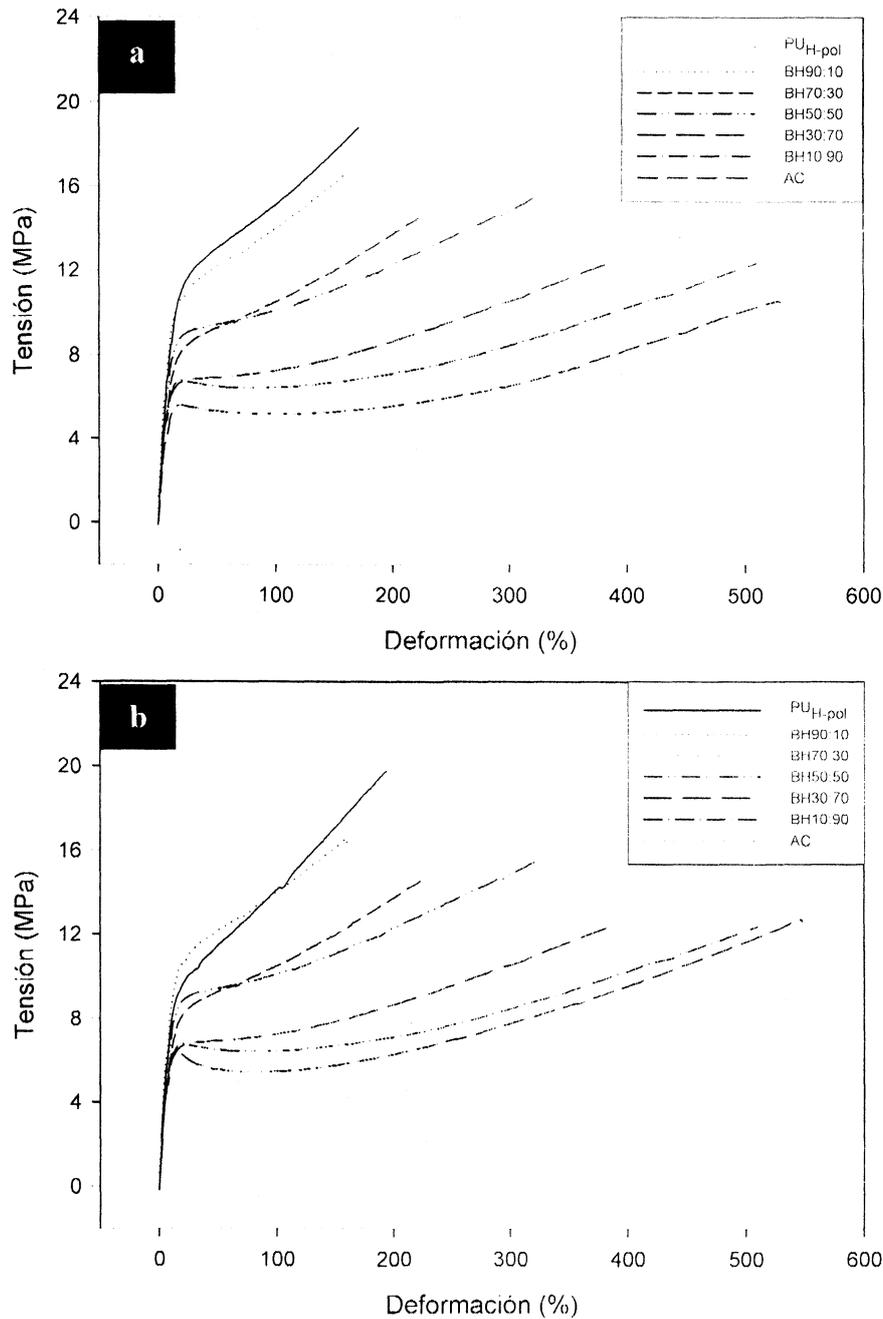


Figura III.3.2.2.8.2- Curvas tensión vs. deformación de PU_{H-pol}, de AC y de los correspondientes sistemas mezcla (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

Con fines comparativos, la Figura III.2.2.8.3 exhibe una comparación entre los parámetros de tensión y de deformación en el punto de ruptura y del módulo elástico de los sistemas híbridos y mezclas físicas de los sistemas preparados en base a TMXDI y H12MDI, para las películas sin tratamiento térmico. Esta figura no solo nos permite observar la diferencia de comportamiento entre los sistemas híbridos y mezclas, en acuerdo con lo observado anteriormente para el sistema IPDI, sino que también nos permite mostrar como las características mecánicas de las mezclas, al igual que los híbridos, dependen fuertemente del

poliuretano a partir del que fueron preparados, en particular para los sistemas con contenido de acrílico de hasta 50 %p/p.

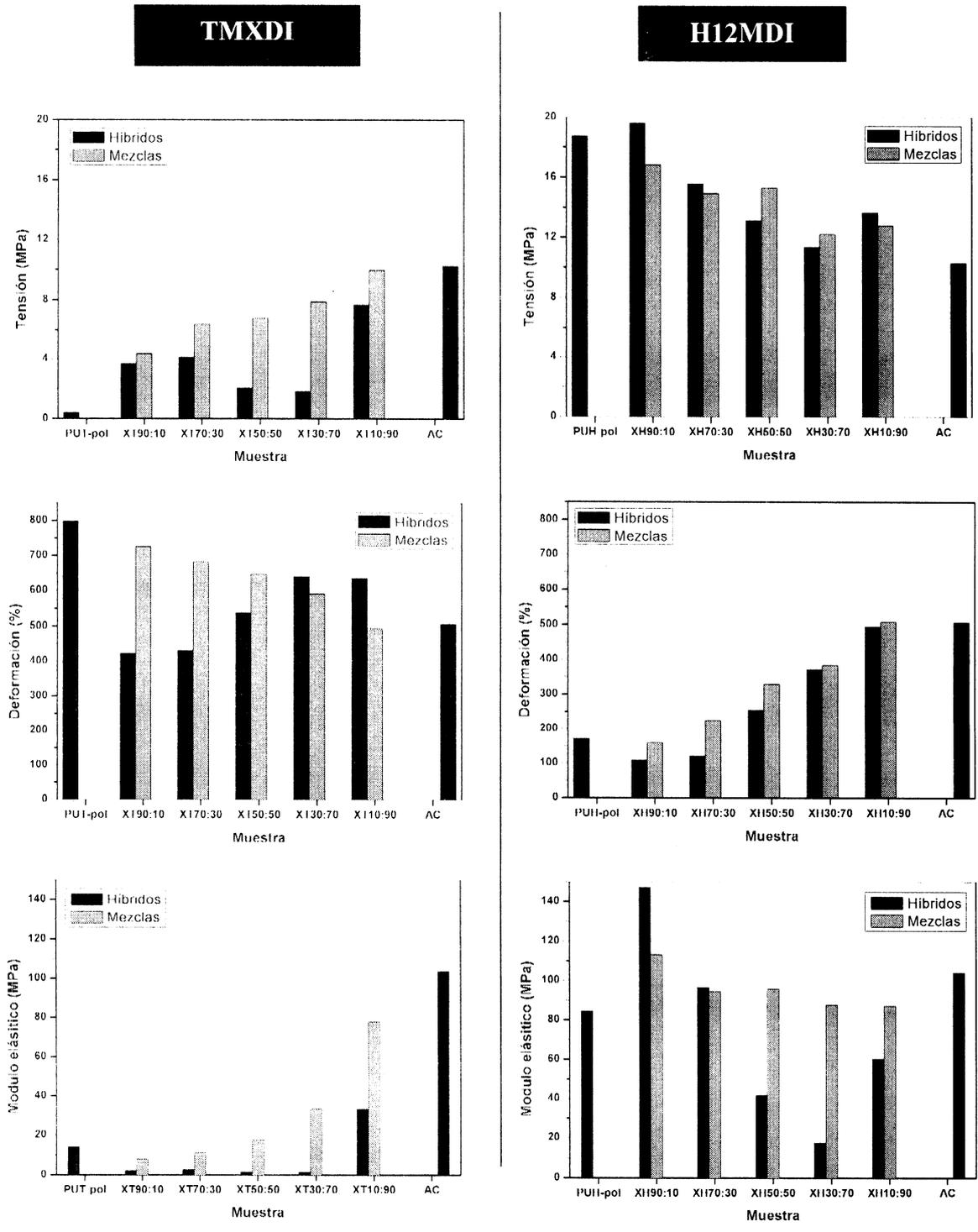


Figura III.3.2.2.8.3- Comparación entre los parámetros obtenidos a partir de las curvas tensión deformación de las muestras híbridas y mezclas físicas preparadas a partir de los sistemas TMXDI y H12MDI sin tratamiento térmico.

III.3.2.2.9- Dureza Buchholz

En la Figura III.3.2.2.9.1 se presentan los resultados de dureza Buchholz de PU_{T-pol}, de AC y de las muestras de híbridos y mezclas físicas antes y después del tratamiento térmico. Por su parte, la Figura III.3.2.2.9.2 presenta el comportamiento de este parámetro para los sistemas análogos basados en H12MDI. En ambos sistemas se observa como las muestras físicas tienden a exhibir un comportamiento de cambio gradual a medida que varía el contenido de acrílico, mientras que los híbridos, según lo descrito previamente, tienden a exhibir máximos (HI90:10S) y mínimos (HI50:50S y HI30:70S) más pronunciados. Luego del tratamiento térmico estos mantienen la tendencia sin percibirse cambios significativos. También en este parámetro se percibe como las propiedades de las mezclas también dependen del poliuretano empleado en su preparación.

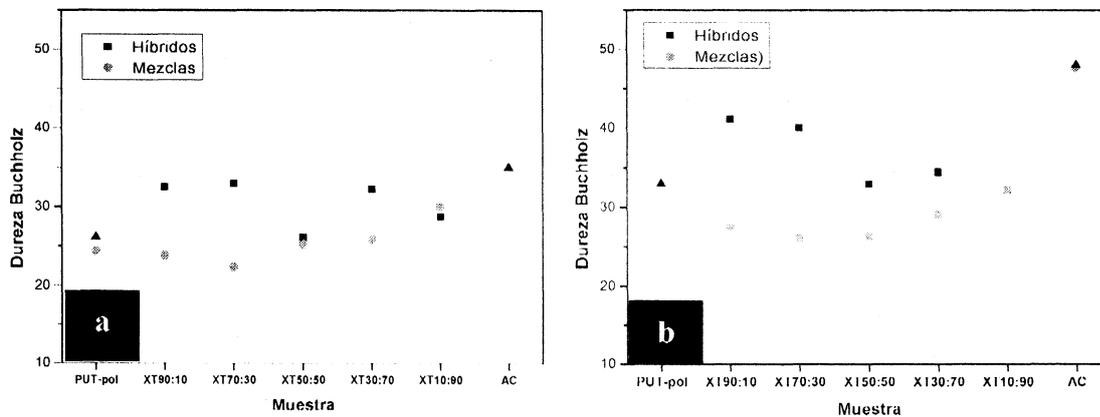


Figura III.3.2.2.9.1- Dureza Buchholz de PU_{T-pol}, de AC y de los correspondientes sistemas mezcla (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

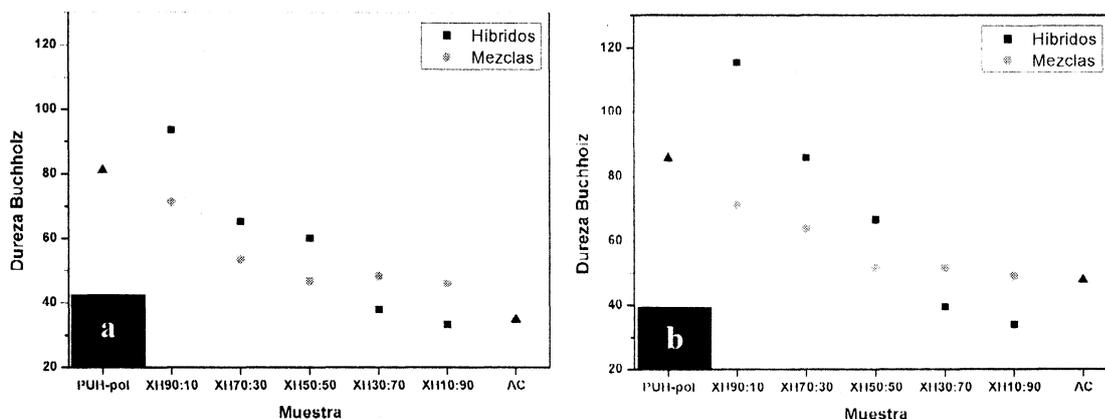


Figura III.3.2.2.9.2- Dureza Buchholz de PU_{H-pol}, de AC y de los correspondientes sistemas mezcla (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

III.3.2.2.10- Dureza al lápiz

La comparación entre la dureza al lápiz de las muestras de mezclas físicas sin curar con la dureza de los híbridos sin curar tanto de la serie preparada en base a TMXDI como en base a H12MDI se muestran en la figura III.3.2.2.10. Estos exhiben la misma tendencia que los resultados de dureza Buchholz presentados anteriormente, en los cuales se observa para las mezclas un cambio progresivo de un extremo al otro de la composición, a diferencia del comportamiento de los híbridos que muestran máximos o mínimos en el comportamiento. Como ya se ha indicado en este trabajo, las muestras curadas presentan rangos de dureza al lápiz similares a los de las muestras sin tratamiento térmico posiblemente debido a que esta técnica no es sensible a los cambios producidos por el tratamiento térmico.

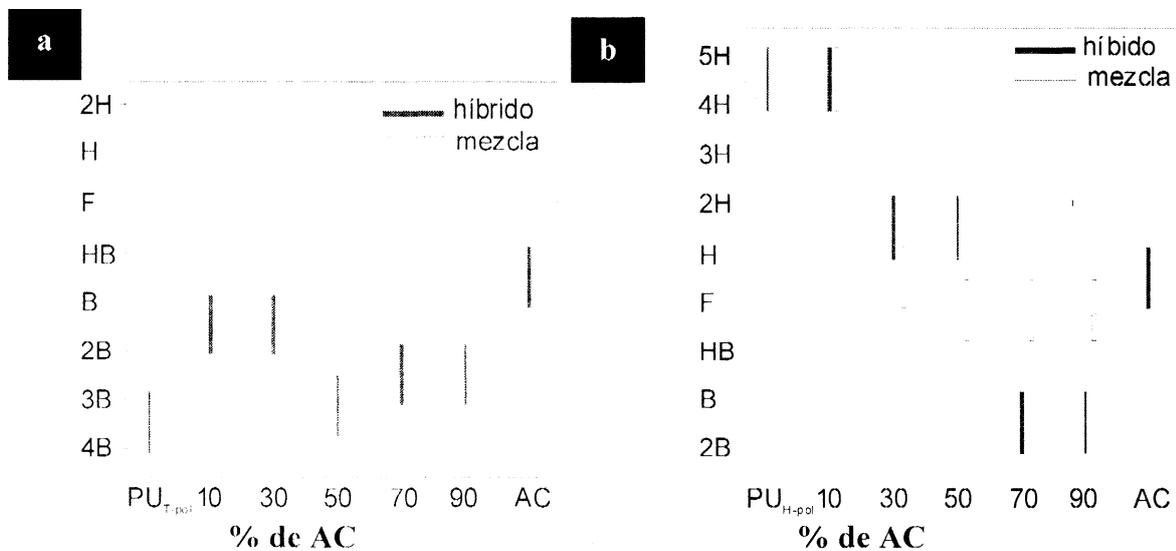


Figura III.3.2.2.10- Dureza al lápiz de poliuretano polimerizado, del AC y de las correspondientes mezclas físicas sin curar (a: sistema basado en TMXDI; b: sistema basado en H12MDI).

III.3.2.2.11- Rugosidad

La rugosidad de las películas del poliuretano polimerizado PU_{T-pol} , del polímero acrílico y de las correspondientes mezclas físicas comparadas con los sistemas híbridos se presentan en la figura III.3.2.2.11.1. Al igual que los sistemas mezclas pertenecientes a la serie IPDI, las mezclas físicas continúan presentando valores inferiores a los mostrados por los sistemas híbridos aunque estos se vuelven similares después del tratamiento térmico.

Por otra parte, las muestras análogas correspondientes a la serie preparada en base a H12MDI (figura III.3.2.2.11.2) no parecen mostrar diferencias entre híbridos y mezclas físicas, inclusive parecerían mostrar una tendencia a que las mezclas muestren rugosidades mayores a las de los híbridos aunque esta observación no es concluyente con los datos presentados.

Ambos sistemas coinciden en que presentan valores de Ra inferiores a los mostrados por el sistema IPDI.

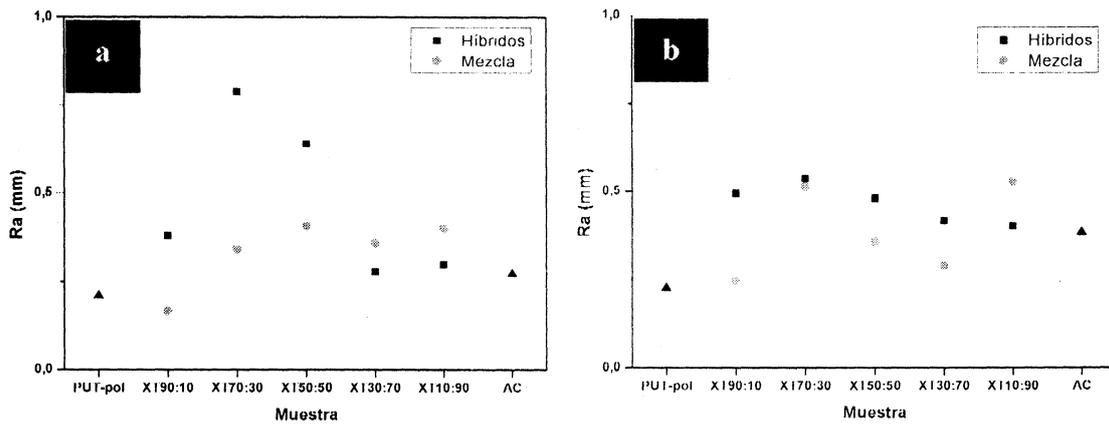


Figura III.3.2.2.11.1- Rugosidad del PU_{T-pol} de AC y de las correspondientes mezclas físicas (a: antes y b: después del tratamiento térmico).

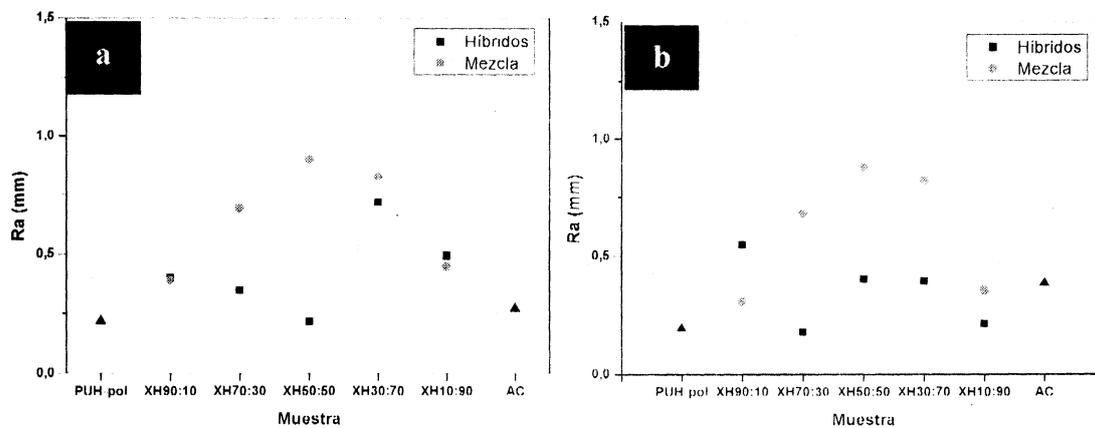


Figura III.3.2.2.11.2- Rugosidad del PU_{H-pol} de AC y de las correspondientes mezclas físicas (a: antes y b: después del tratamiento térmico).

III.3.3- Conclusiones

En el presente trabajo fueron sintetizadas dispersiones acuosas de sistemas híbridos poliuretano/acrílico en un amplio rango de contenido de acrílico, preparados a partir de tres poliuretanos diferentes, basados en poli(propilenglicol) $M_w=1000$, DMPA, HEMA y tres diisocianatos: IPDI, TMXDI y H12MDI. Con objeto de comparar sus propiedades, también se prepararon mezclas físicas a partir de la combinación de las dispersiones acuosas poliuretánicas y dispersión acrílica puras. Todas las dispersiones resultaron estables durante el período de estudio y forman películas continuas de alta transparencia por *casting* de las dispersiones.

Los híbridos son sistemas con alto grado de entrecruzamiento en función del alto contenido de gel que estos exhiben. Para bajos contenidos de acrílico las partículas de las dispersiones híbridas presentan una morfología *core-shell*. A medida que aumenta el contenido de acrílico, se observan otras partículas sin morfología definida que dan evidencia de la presencia de distintos centros de nucleación. Estas características se trasladan a sus películas donde los híbridos muestran nanodominios de acrílico rodeados por nanodominios de poliuretanos, indicando que son sistemas nanoestructurados. Las cadenas de acrílico se intercalan entre los segmentos rígidos de poliuretano produciendo un cambio en la interacciones por puente de hidrógeno entre las cadenas poliméricas como también rompiendo la organización típica de los segmentos rígidos en el poliuretano. Altos contenidos de acrílico conducen a sistemas segregados, donde se detectan fases de acrílico bien diferenciadas. Sus propiedades mecánicas de tracción, dureza y rugosidad no varían linealmente de un extremo al otro de la composición (del poliuretano al acrílico), presentando en general puntos de inflexión en 30 %p/p y 70 %p/p de contenido de acrílico.

El proceso de curado térmico mejora la calidad de las películas híbridas, disminuyendo su rugosidad e incrementado su dureza y resistencia a la tracción. Si embargo, este procedimiento acentúa la incompatibilidad entre los componentes en los sistemas híbridos con mayor contenido de acrílico, induciendo una separación de fases.

Si bien las mezclas conducen a la formación de películas de mejor calidad en cuanto a rugosidad y brillo comparadas con los correspondientes sistemas híbridos, el bajo entrecruzamiento y la separación de fases debido a una incompatibilidad intrínseca de los componentes las hace menos competentes para su uso en recubrimientos.

Los sistemas preparados utilizando TMXDI como diisocianato son más blandos que sus análogos sintetizados con IPDI, mientras que los sintetizados a partir de H12MDI son más

duros. Esto está relacionado a la organización de los segmentos duros en el poliuretano, la cual se ve ampliamente favorecida en H12MDI debido a su estructura más lineal, siendo esta situación diferente para TMXDI debido a la rigidez que le confiere la presencia del anillo aromático en la molécula de diisocianato. Esta situación se ve reflejada en las propiedades físicas de los sistemas obtenidos a partir de ellos, los cuales presentan mayor o menor dureza respecto de los sistemas análogos preparados a partir de IPDI, aunque con una tendencia a un comportamiento similar a medida que aumenta el contenido de acrílico.

No obstante, aparece una gran diferencia en cuanto a las composiciones para las cuales se observan las segregaciones de fase por SAXS en los sistemas híbridos. En el sistema IPDI, la muestra HI30:70S es la que exhibe separación de fases con el tratamiento térmico. Sin embargo, la muestra análoga en el sistema H12MDI, HH30:70S, se encuentra segregada antes del tratamiento térmico. En el sistema TMXDI en cambio, la segregación de fases solo se observa en HT10:90S (antes y después del tratamiento térmico). Esto indicaría que la elección del diisocianato para la preparación del poliuretano a ser utilizado en la preparación del híbrido tiene una influencia directa sobre la homogeneidad de los sistemas resultantes.

Por tanto, en los sistemas híbridos poliuretano/acrílico la incorporación de polímero acrílico hasta un 50 % en peso produce películas con buenas propiedades para una efectiva protección del sustrato cuando se lo utiliza en la formulación de recubrimientos. Esto permite lograr una reducción importante en el costo de las dispersiones de alto brillo. Debido a la versatilidad en la elección del poliuretano, la vía de incorporación (híbrido o mezcla) y el contenido incorporado del componente acrílico, es posible “diseñar” dispersiones para todo el esquema de recubrimientos, desde impregnaciones suficientemente blandas y flexibles hasta “*tops*” finales con gran resistencia al frote y a la abrasión.

III.4- SISTEMAS NANOSÍLICE/POLIURETANO

III.4.1- Sistemas preparados

A partir de las diferentes estrategias de síntesis empleadas en el presente trabajo, se obtuvieron dispersiones estables con un contenido de sólidos de aproximadamente 30 %p/p.

III.4.2- Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El espectro de PU_{1-pol}, discutido en la sección III.3.1.5), presenta las bandas características de estos materiales correspondientes a los segmentos duros (banda estiramiento del grupo N-H aproximadamente a 3340 cm⁻¹; el estiramiento del grupo C=O aproximadamente a 1709 cm⁻¹; y el grupo C-O-C del poli(propilenglicol) a 1110 cm⁻¹); y de los segmentos blandos (grupos C-H a 1373, 1457, 2875 y 2960 cm⁻¹).

Para la nanosílice (Figura III.4.2.1) se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento simétricas y antisimétricas del grupo Si-O-Si situadas a 800 y 1110 cm⁻¹ respectivamente, como también las de los grupos silanoles, donde la banda de estiramiento SiO-H aparece a 3450 cm⁻¹ y la de flexión SiO-H a 1643 cm⁻¹ [cix]. El pequeño hombro que se observa cerca de 950 cm⁻¹ se asigna a los grupos Si-OH [ex]. En adición, debido a que el Bindzil CC40® es una dispersión acuosa de nanosílice organomodificada, en el espectro FTIR aparecen bandas en la región 3000 – 2800 cm⁻¹ (C-H), y en la zona de 1550 – 1450 cm⁻¹ relacionadas probablemente con las moléculas empleadas con este fin, información que está protegida por patente [exi, exii].

La Figura III.4.2.2, III.4.2.3 y III.4.2.4 se muestran los espectros ATR-FTIR del PU_{1-pol}, de la nanosílice y de los sistemas PUD, DPU y PUM con diferentes contenidos de sílice. En general, los espectros correspondientes a los compósitos y mezclas presentan bandas que resultan de la combinación de las señales observadas en los espectros del poliuretano y la nanosílice. Con el incremento de la concentración de nanosílice, en todos los sistemas se advierte un aumento de la intensidad de la señal centrada a 1110 cm⁻¹, la cual corresponde ahora al solapamiento de las señales de los grupos C-O-C del poliéter y Si-O-Si de la nanosílice. [CHEN S ET AL]. Por otra parte, en los sistemas DPU y PUD aparece un hombro a menor número de ondas de la banda de estiramiento del grupo C=O, el cual aumenta su intensidad a medida que aumenta el contenido de acrílico. También es perceptible un leve corrimiento a mayor número de ondas de la banda Amida II (1537 cm⁻¹; νC-N + δC=O) para estos compósitos. Este cambio no es tan definido en las muestras pertenecientes al sistema PUM.

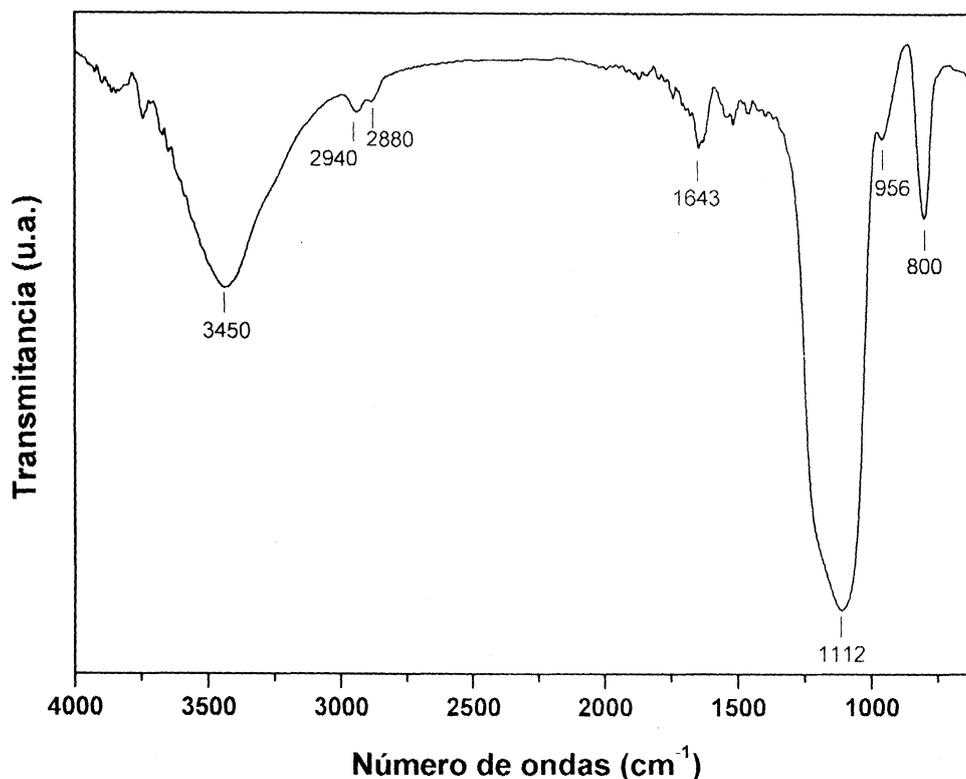


Figura III.4.2.1- Espectro FTIR de nanosilíce.

Esta diferencia entre las muestras dependiendo del método empleado en su preparación puede ser claramente observada en la Figura III.4.2.5. En la misma se muestran los espectros ATR-FTIR de PU, de la sílice y de las muestras con 10%p/p de contenido de sílice. Los espectros de las muestras PUD10 y DPU10 son similares entre sí, y presentan diferencias notables respecto de PUM10. En la región de los grupos carbonilos de DPU10 y PUD10 es claro el incremento de la intensidad de la banda de C=O ligado por puente de hidrógeno a los grupos OH de los grupos silanoles (1650 cm^{-1} ; C=O...HO) ^[exiii], como también el corrimiento hacia mayor número de ondas de la banda amida II (1537 cm^{-1}), lo cual indica una fuerte interacción mediante puente de hidrógeno en estas muestras. En adición, es notable la contribución localizada a aproximadamente a 820 cm^{-1} en DPU10 y PUM10 la cual puede asociarse a una absorción del grupo Si-O-C ^[exiv.Yu H]

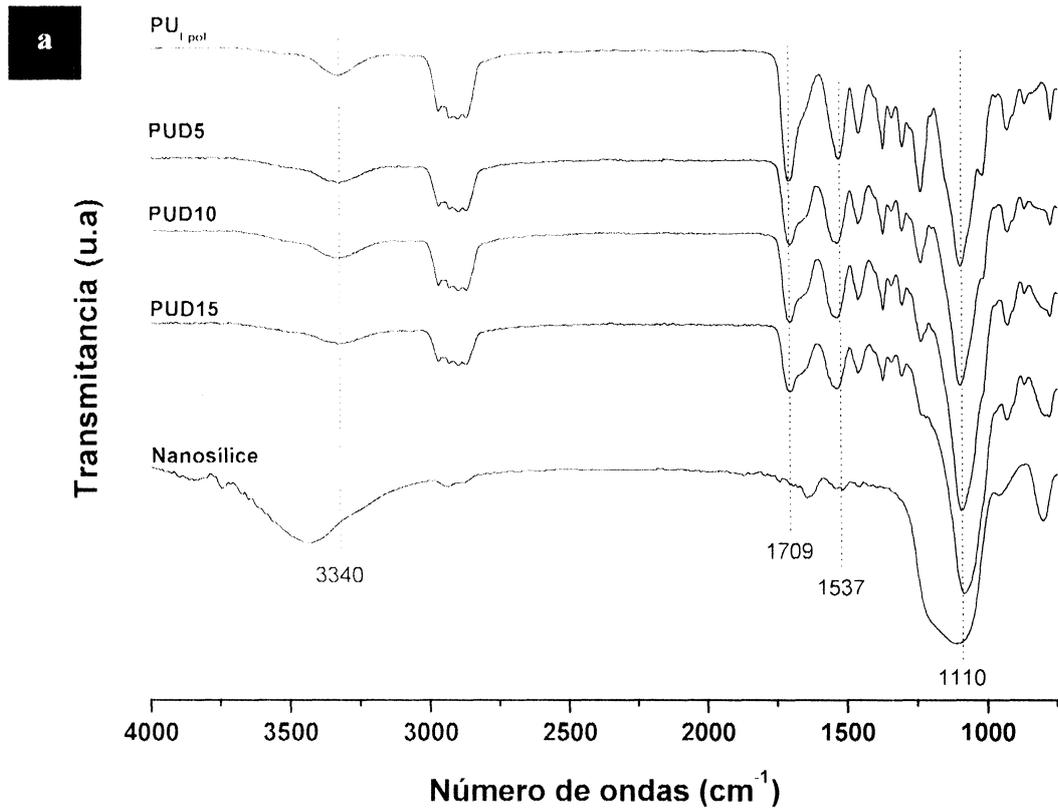


Figura III.4.2.2- ATR-FTIR de los sistemas PUD preparados en este trabajo.

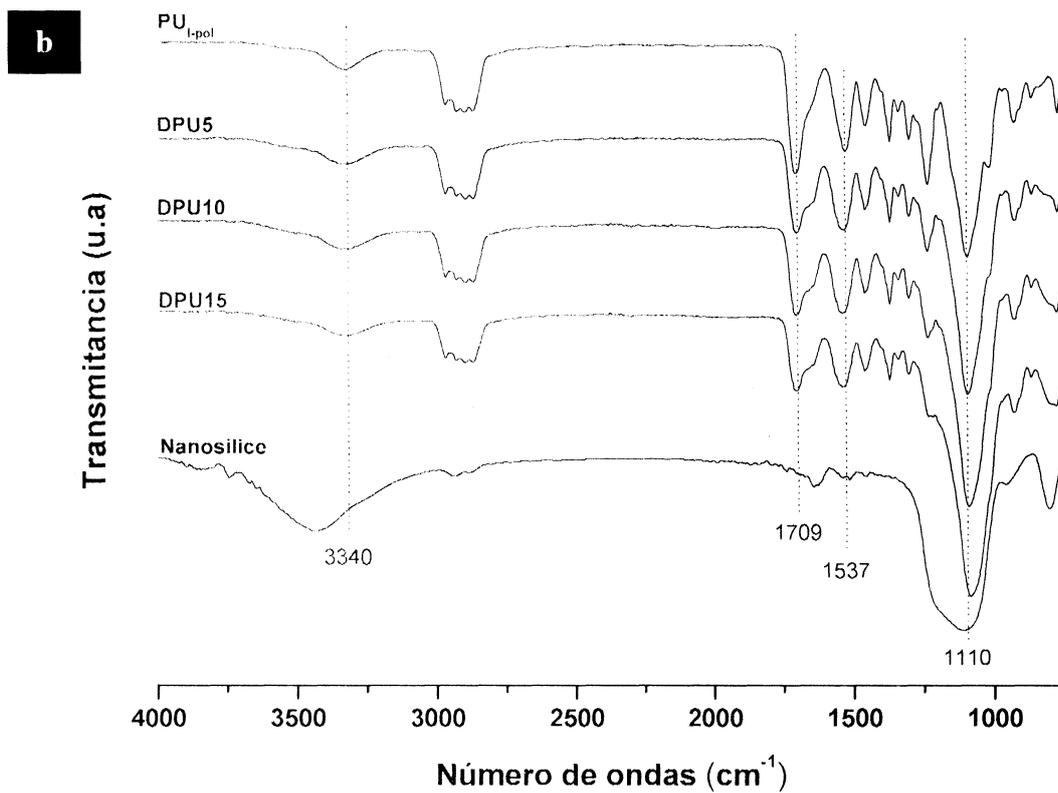


Figura III.4.2.3- ATR-FTIR de los sistemas PUD preparados en este trabajo.

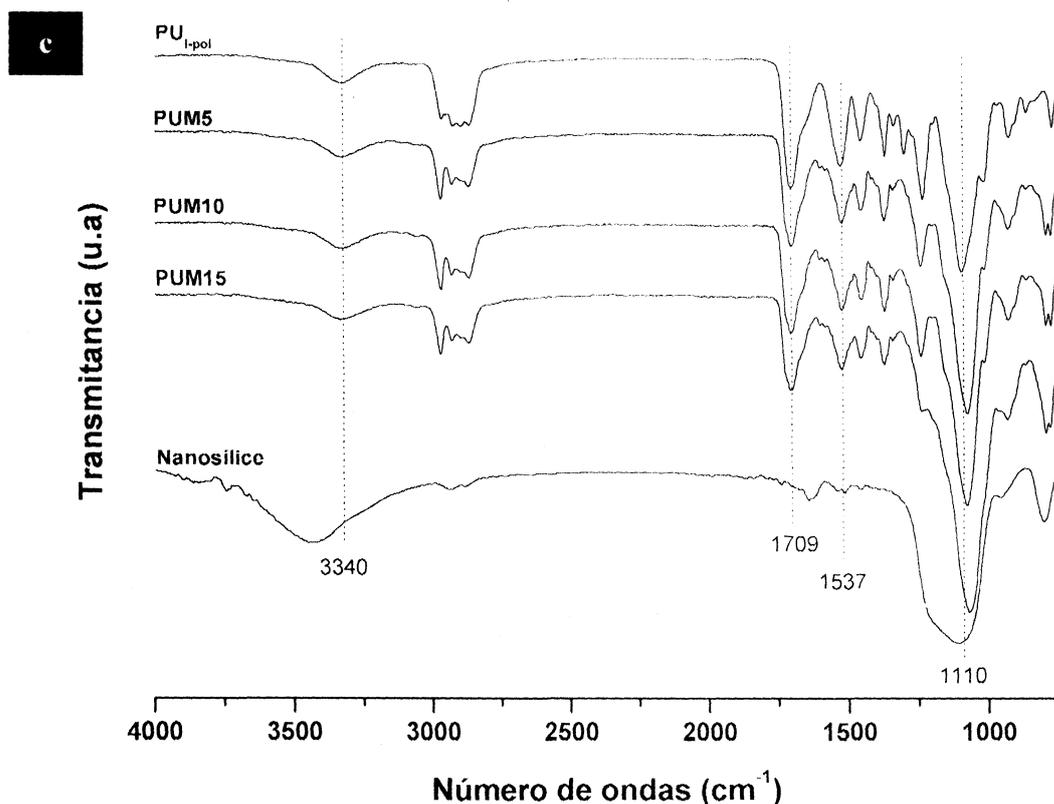


Figura III.4.2.4- ATR-FTIR de los sistemas PUM preparados en este trabajo.

Todos estos cambios no son observados en los sistemas mezcla. En su lugar, PUM10 da muestra de una menor interacción entre la matriz poliuretánica y la nanosilice ya que en su espectro se detectan características de los espectros de los materiales individuales que la componen, como por ejemplo la forma general de la banda C=O, el hombro presente a 1020 cm⁻¹ perteneciente a PU_{I-pol}, o la señal a 800 cm⁻¹ que presenta los dos picos bien diferenciados correspondientes a ambos componentes.

Estos resultados ponen en evidencia que el método de preparación empleado es un factor importante en la incorporación de la nanosilice al poliuretano, donde las rutas empleadas en la preparación de los sistemas DPU y PUM llevan a una mayor interacción entre los componentes orgánico e inorgánico en vista de las interacciones observadas por esta técnica.

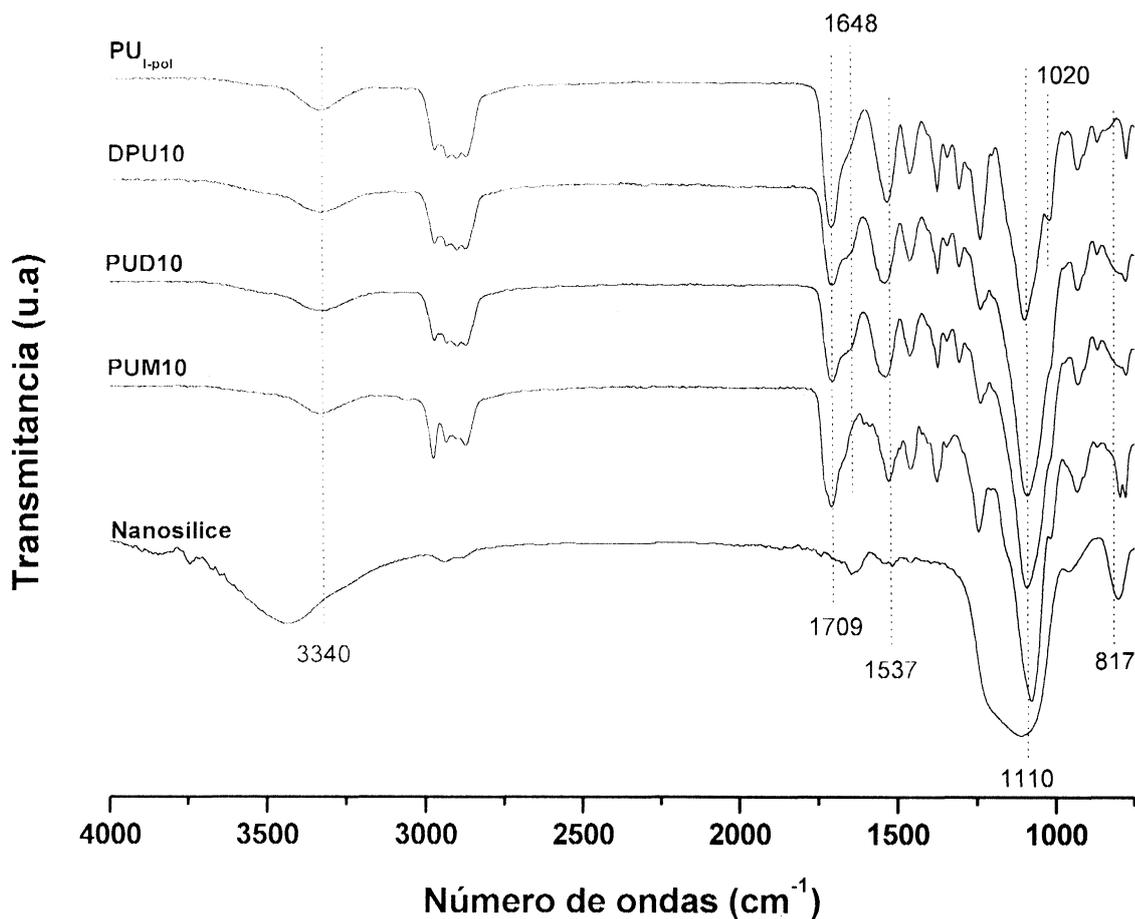


Figura III.4.2.5- Espectros ATR-FTIR de PU, sílice, y los tres sistemas conteniendo 10 % p/p de sílice

III.4.3- Espectroscopia UV-Visible

La transparencia de las películas fue evaluada por espectroscopia UV-Visible. La Figura III.4.3 muestra los espectros UV-Vis de PU y de los sistemas PUD (a) DPU (b) y PUM (c). Observando el espectro de PU se observa un pequeño hombro en el rango 270 - 300 nm, posiblemente relacionado a la transición electrónica $n \rightarrow \pi^*$ características de los grupos carbonilos, la cual es de baja absorptividad molar por encontrarse prohibida por simetría. Por otra parte, el espectro no presenta una alta absorción en la región del visible ($Abs. \approx 0,09$; $T \approx 80 \%$), lo cual está de acuerdo con la alta transparencia de estos sistemas. En general, la absorción en la zona del visible en todas las muestras conteniendo sílice es mayor que la registrada para PU, obteniéndose valores de $Abs. \approx 0,35$ ($T \approx 50\%$), por lo cual, si bien la transparencia de las películas se ve afectada por la presencia de nanosilice, éstas continúan siendo sistemas de alta transparencia^[lev]. Esto es debido al pequeño tamaño de las partículas de nanosilice y a la no formación de agregados de dimensiones comparables con la longitud

de onda de la luz visible en PUD y DPU. Esta transparencia es especialmente atractiva para su aplicación en recubrimientos ^[cxvi]. No obstante, los resultados no muestran una clara tendencia de aumento o disminución de este parámetro con el contenido de sílice para todos los sistemas ^[cxvii]. Los espectros de estas muestras en la región 200 – 400 nm, indican que la introducción de nanosílice claramente puede aumentar la absorción UV de las películas de poliuretano ^[cxviii]. Al observar los sistemas PUD y DPU, se encuentra que éstos exhiben cambios progresivos en las bandas encontradas para el PU_{1-pol} en la zona 270-300 nm, manteniendo para el primer sistema la forma general del espectro del PU pero cambiando ésta con el contenido de sílice hasta convertirse en una banda definida alrededor de los 300 nm para las muestras con contenido de sílice de 15 %p/p. Se cree que el aumento de la absorbancia UV en estos sistemas es el resultado de la formación de enlaces por puente de hidrógeno entre los componentes. ^[X. J. Xiang] Por otra parte, en PUM se encuentra la saturación del sistema en esa región para todos los contenidos de sílice, siendo esto una diferencia significativa entre las muestras obtenidas por este método de preparación respecto a PUD y DPU, indicando posiblemente para el sistema PUM la formación de agregados de nanosílice que provocan la total absorción/dispersión de la luz en esta región del espectro. El aumento de absorbancia en la región UV en los sistemas conteniendo sílice indica que estos materiales pueden obstruir la radiación UV, lo cual le confiere propiedades interesantes para potenciales aplicaciones.

III.4.4- Microscopía TEM

La morfología de las partículas de las dispersiones preparadas a partir de distintas rutas sintéticas y con diferentes contenido nanosílice fue observada por TEM y se ilustra en la figura III.4.4. En las mismas se observa que las muestras no presentan una distribución uniforme de la sílice en la matriz polimérica, además de ser esta distribución diferente según el método empleado en la preparación del sistema.

En los sistemas preparados por dispersión del prepolímero poliuretánico sobre la dispersión de nanosílice y luego polimerizado (PUD) se observa a las partículas de sílice dispersas en la matriz polimérica aunque sin formar estas un patrón definido, mientras que en DPU (dispersión de poliuretano más dispersión de sílice y posterior polimerización), las partículas de poliuretano aparecen rodeadas por las partículas de nanosílice formando pequeños agregados de partículas de nanosílice entre los intersticios.

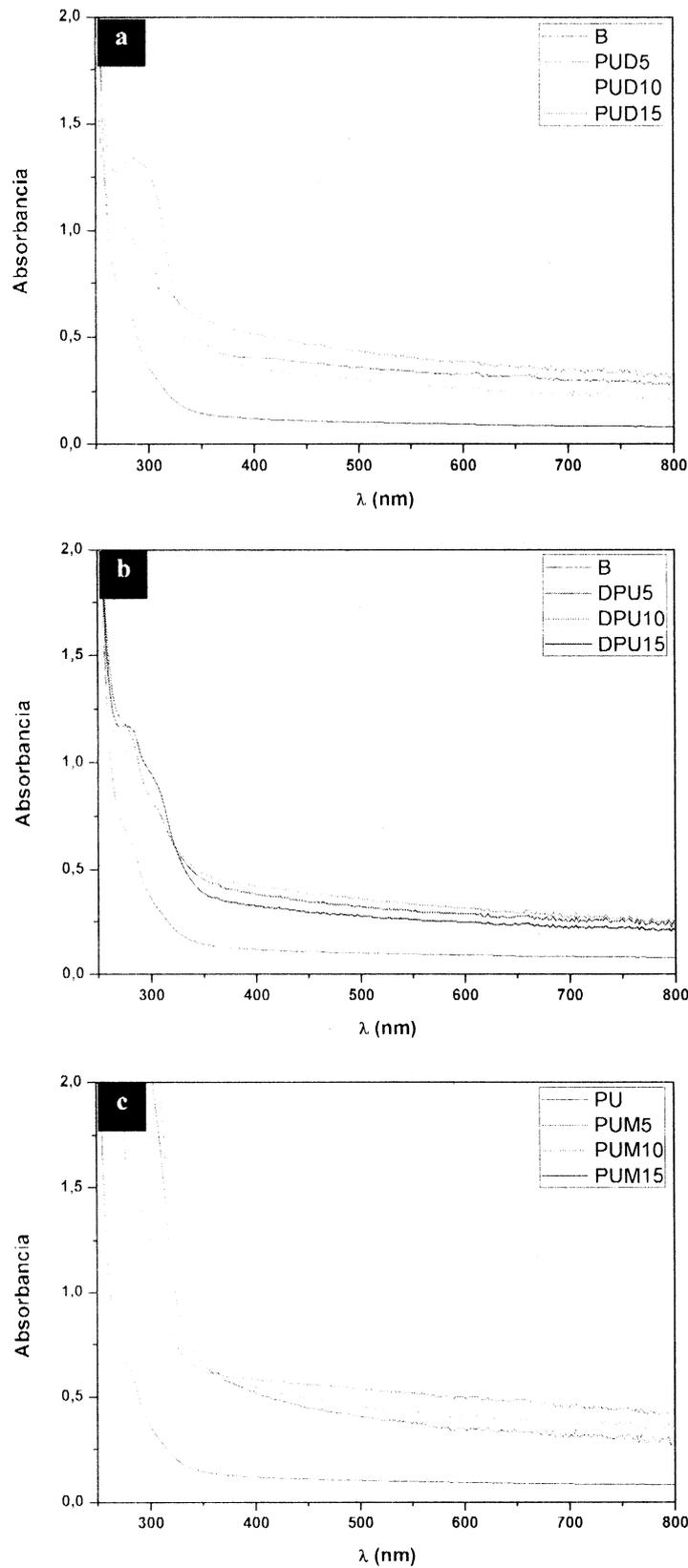


Figura III.4.3- Espectros UV-Visible de las películas de PU y los sistemas PUD (a), DPU (b) y PUM (c) con diferentes contenidos de sílice.

Pero para los sistemas preparados por simple mezcla de las dispersiones (PUM), es evidente tanto la formación de grandes agregados de partículas de nanosilíce como la existencia de regiones de poliuretano. No se ve un cambio muy grande a medida que aumenta el contenido de sílice en cuanto a la distribución de las nanopartículas en la matriz polimérica, aunque es notable que en todos los casos se observe una tendencia hacia la formación de agregados cuando aumenta el porcentaje del componente inorgánico.

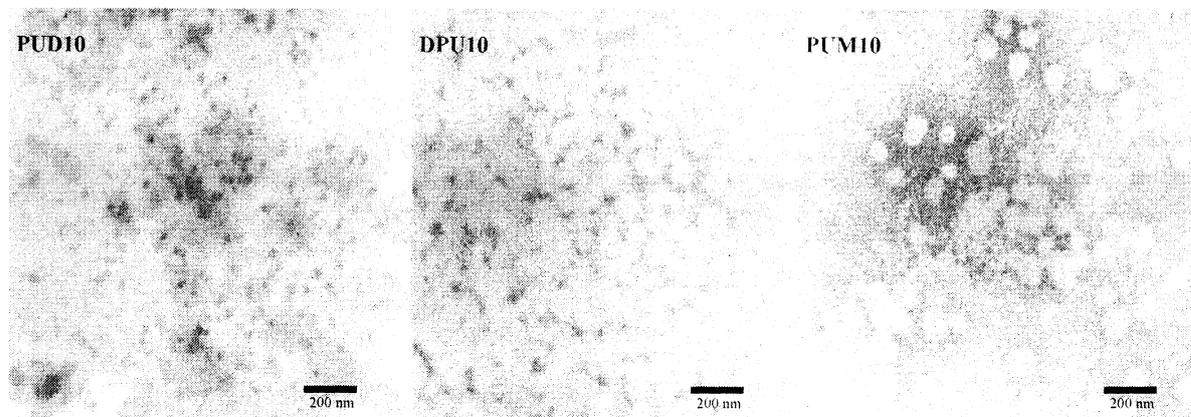


Figura III.4.4- Imágenes de TEM de las muestras conteniendo 10 % p/p de sílice.

Desde ya, esto está relacionado con la interacción entre las partículas de nanosilíce con las cadenas macromoleculares, lo cual está directamente relacionado con el método de preparación. En los métodos donde se realiza una polimerización in situ (PUD y DPU) es probable generar por medio de la reacción una unión entre las cadenas poliuretánicas y la fase inorgánica. En PUD se realiza una dispersión del prepolímero poliuretánico sobre dispersión de sílice y a continuación se polimerizan los dobles enlaces, por lo cual no solo se genera un mayor contacto entre las cadenas cortas del prepolímero y las nanopartículas durante la reacción de extensión de cadena, sino que se mejora la incorporación de la sílice al promover el entrecruzamiento de la matriz en presencia de ésta, previniendo también la agregación de la fase inorgánica. Por otra parte, para preparar PUM, a una dispersión de poliuretano polimerizado se le adiciona la dispersión de sílice, por lo cual solo el mezclado físico de ambas promueve la homogeneización del sistema. Aquí, las partículas de nanosilíce se incorporan una vez que las partículas de la dispersión poliuretánica ya han sido formadas, haciéndose dificultosa la interpenetración de la fase inorgánica dentro de las cadenas poliméricas, razón por la cual existe poco contacto entre las cadenas de poliuretano con la superficie de la sílice y, por tanto, se facilita la agregación de las nanopartículas de alta superficie específica generando un sistema con un alto grado de heterogeneidad. La situación es intermedia para DPU donde, en una primera etapa, a una dispersión de PU sin polimerizar

se le adiciona la sílice y posteriormente se polimeriza la dispersión para generar el entrecruzamiento. Por lo tanto, es razonable el comportamiento intermedio encontrado debido a que, si bien en la segunda etapa se promueve la generación de un nanocompuesto, este sistema proviene de una mezcla de dos dispersiones siendo en este aspecto semejante a una mezcla, por lo cual las partículas de nanosílice quedan rodeando a las poliuretánicas como se observa en las imágenes TEM.^[cxix] Esto es consistente con los resultados de FTIR, donde se halló que los sistemas con mayor interacción corresponden a PUD y DPU.

III.4.5- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La Figura III.4.5 muestra las curvas de DSC correspondientes a PU_{1-pol} y a los tres sistemas preparados en este trabajo para los diferentes contenidos de nanosílice en la región correspondiente a las transiciones de los segmentos blandos en el poliuretano (-100 a 60 °C). Como se indicó anteriormente, los poliuretanos presentan varias transiciones relacionadas con los segmentos blandos. En nuestro caso en particular, PU_{1-pol} muestra una temperatura de transición vítrea de los segmentos blandos (T_{g_s}) en torno a 30 °C y una temperatura de fusión de los segmentos blandos (T_{m_s}) alrededor de 44 °C.

Observando las mezclas físicas PUM (Figura III.4.5, parte superior), éstas mantienen el comportamiento general observado para PU_{1-pol}, con un aumento de aproximadamente de 5°C de T_{g_s} y a una disminución de T_{m_s} para la muestra PUM5, aumentando posteriormente con el incremento del contenido de nanosílice. Esto indica que, si bien existe una pequeña interacción entre ambos materiales, la misma no es significativa. Esto sugiere que no existe una segregación de fases entre los segmentos blandos y duros en el poliuretano, estando este último segregado de la sílice lo cual es consistente con los resultados de TEM presentados previamente. El leve aumento de la temperatura a la cual suceden las transiciones puede estar relacionado a un cierto número de cadenas que están en contacto con la superficie de las partículas de nanosílice, disminuyendo su movilidad y aumentando en consecuencia su T_g , pero sin modificar sustancialmente estas transiciones por no afectar fuertemente la distribución de los dominios en PU_{1-pol}.

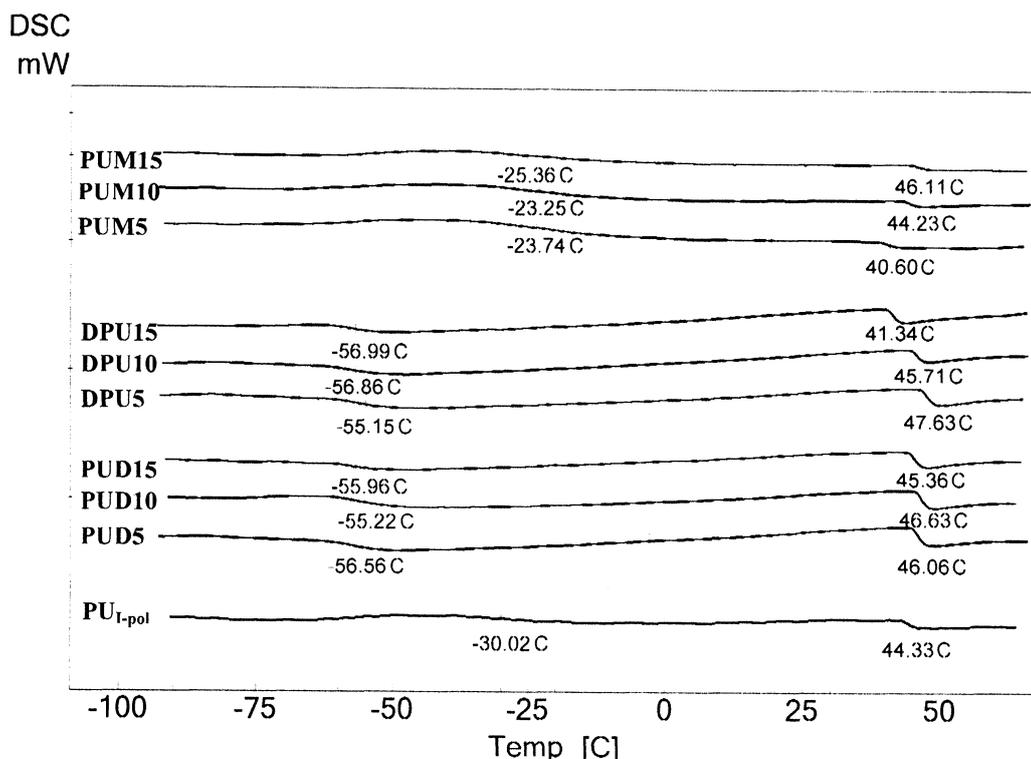


Figura III.4.5- Curvas de DSC de PU_{T-pol} y los sistemas DPU, PUD y PUM con diferentes contenidos de sílice.

Por otra parte, tanto en PUD como en DPU se observa un descenso marcado de T_g s con el incremento del contenido de sílice y un aumento inicial en T_m s para las muestras con 5 %p/p de sílice, la cual posteriormente desciende con el incremento del contenido de nanosílice pero manteniéndose por encima de la T_m s hallada en el poliuretano, excepto para DPU15. (Vega-Baudrit IJAA (2006) 378–387). [X. J. Xiang JAPS Vol. 100.]. Por lo tanto, el movimiento de rotación de los segmentos blandos se produce a menor temperatura, lo que indica un grado más alto de separación de fases entre los segmentos duros y blandos en los poliuretanos que contienen nanosílice, producto de una interpenetración de la sílice entre ambos dominios. [Vega-Baudrit, Chen S, 120 ,Xiang]. De esta manera, la reducción de la T_g de los compósitos nanosílice/poliuretano en el presente trabajo, puede atribuirse a un menor entrelazamiento entre los segmentos del polioli. Esto se debe a que la regularidad de la cadena de poliuretano fue perturbada en parte debido a la unión con las nanopartículas de sílice, dejando que los segmentos blandos del poliuretano se tornaran comparativamente más móviles.

Por otra parte, es interesante destacar que en PUD y DPU la transición T_m h se hace mucho más marcada. En general, en las curvas DSC de los poliuretanos, la transición vítrea de los segmentos blandos (T_g s) es seguida por la cristalización en frío de estos segmentos (un

pico exotérmico generalmente denominado T_c no observado en PU_{I-pol}) y la posterior fusión de estos segmentos (Tm_s). La formación de puentes de hidrógeno contribuye al aumento de las interacciones entre los segmentos blandos del poliuretano, convirtiendo a estos en sistemas más organizados dando un aumento en la cristalinidad, lo cual puede explicar el aumento del salto observado en Tm_h [Vega-Baudrit].

III.4.6- Dispersión de rayos-X a bajos ángulos (SAXS)

Todas las muestras presentan curvas de SAXS con pronunciadas oscilaciones en torno a valores de q de 0,030 y 0,055 \AA^{-1} (Figuras III.4.4.1; a, b y c). La intensidad dispersada aumenta a medida que aumenta el contenido de sílice en la muestra. Mirando cada uno de estos gráficos en detalle, se observa que las curvas de dispersión a $q < 0,01 \text{\AA}^{-1}$ presentan comportamientos asintóticos diferentes al aumentar el contenido de sílice dependiendo de la vía de incorporación empleada. Para el caso PUD, el aumento de la intensidad de dispersión sugiere la presencia de efectos de correlación, como consecuencia del aumento del número de partículas por unidad de volumen. En el sistema DPU hay un desplazamiento sistemático de las curvas a medida que se incorpora el material inorgánico a la matriz polimérica, lo que sugiere que la estructura de los sistemas es similar en todos los casos. Esto puede estar relacionado a que las partículas de la dispersión poliuretánica PU_I actúan como “patrón”, en acuerdo con las imágenes de TEM. Por último, en los sistema mezclas la dispersión en esta región de q es independientemente del contenido de nanosílice incorporada, lo que indica que ya en la muestra conteniendo 5 %p/p se forman aglomerados, que dominan la dispersión en esta escala.

La Figura III.4.4.2 muestra las curvas de SAXS de PU y las muestras preparadas por los tres métodos con 10% en peso de contenido de sílice. Para $q > 0,035 \text{\AA}^{-1}$ las curvas no muestran diferencias apreciables en todos los casos estudiados. Esto indica que la estructura es globalmente similar. No obstante, para $q < 0,035 \text{\AA}^{-1}$ aparecen algunas diferencias, donde se ve que las muestras DPU y PUD muestran un comportamiento diferente para $q < 0,035 \text{\AA}^{-1}$ respecto al sistema PUM. Este puede estar relacionado en parte a la interacción entre las partículas, pero también a la formación de diferentes morfologías dependiendo del método de preparación empleado. Nuevamente, esta observación es consistente con los resultados de TEM presentados anteriormente.

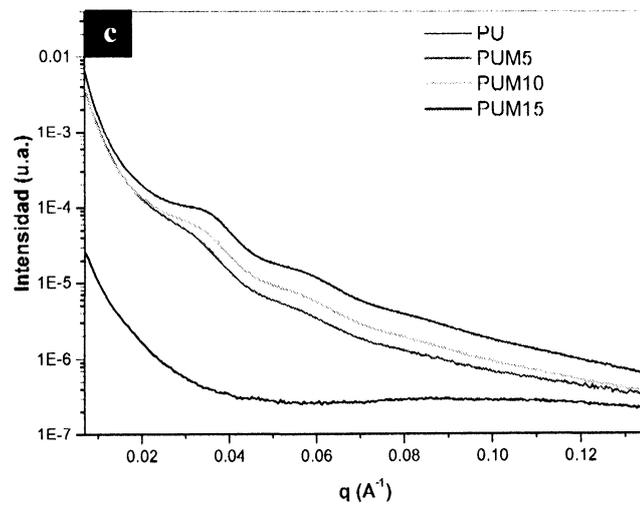
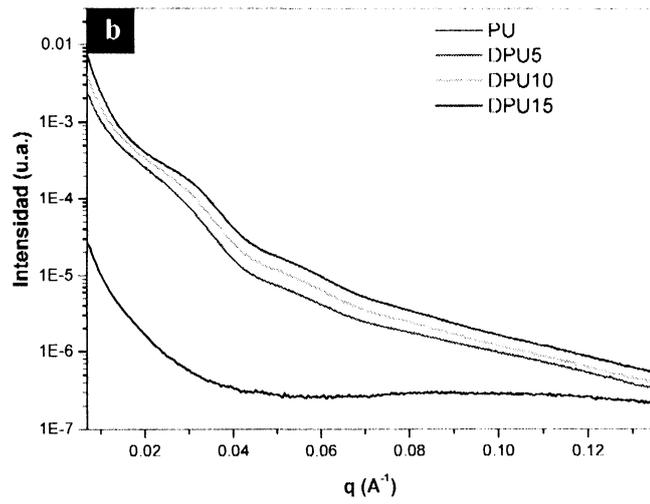
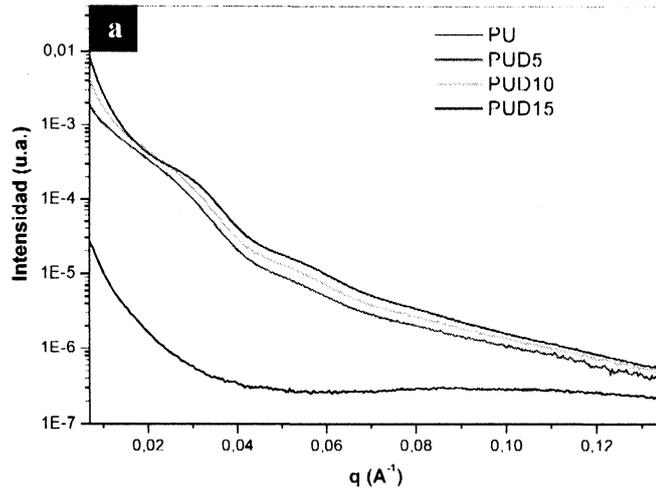


Figura III.4.6.1- Espectros SAXS de los distintos sistemas sintetizados: PUD (a), DPU (b) y PUM (c).

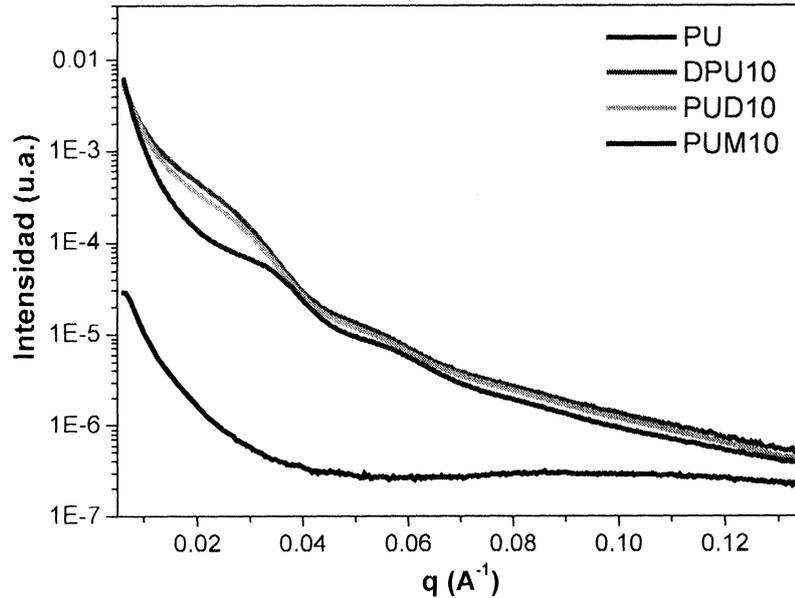


Figura III.4.6.2- Espectros SAXS de PU_{I-pol} y muestras preparadas por los tres métodos con 10 %p/p de contenido de sílice.

Un aspecto importante que diferencia a DPU y PUD de PUM, es la presencia de nanopartículas individuales. De acuerdo a Schaefer y Justice ^[121] no todos los sistemas obtenidos por combinación de una matriz polimérica y nanopartículas son nanocompuestos, ya que las propiedades de estos sistemas vienen determinadas por el tamaño de los agregados. En el caso de PUM los agregados de nanosílice determinan sus propiedades, resultando ser un compuesto convencional.

III.4.7- Dureza Buchholz

La dureza Buchholz de las muestras conteniendo sílice es mayor que la dureza del poliuretano empleado en su preparación (Figura III.4.7) [Xichong Chen, Polym Int] H.T. Joo]. Mientras las mezclas presentan un valor de dureza ligeramente superior a PU_{I-pol} y prácticamente constante, las muestras DPU y PUD muestran un comportamiento similar entre sí, donde se observa un aumento importante de la dureza para las muestras con 5%p/p de contenido de sílice, disminuyendo posteriormente con la adición de más nanosílice. Esto está asociado a las diferentes distribuciones de las nanopartículas en la matriz polimérica según el método de preparación empleado, donde la distribución más homogénea de la nanosílice en PUD y DPU en base al método de preparación empleado hace que más cadenas del polímero estén en

contacto con la fase inorgánica, mejorando en consecuencia esta propiedad [Chen JAPS Vol. 95]. La disminución de la dureza con el con el aumento del contenido de nanosílice puede estar relacionado con la formación de agregados de nanosílice, con la consecuente segregación en fase de los sistemas. En este sentido, es interesante marcar el comportamiento intermedio de la vía sintética DPU, donde a bajos contenidos de sílice se comporta como PUD mientras que al incrementar el porcentaje de sílice se acerca a los valores del sistema mezcla. Esto es una nueva muestra de la influencia que tiene el método de preparación empleado como se describió oportunamente en los resultados de TEM.

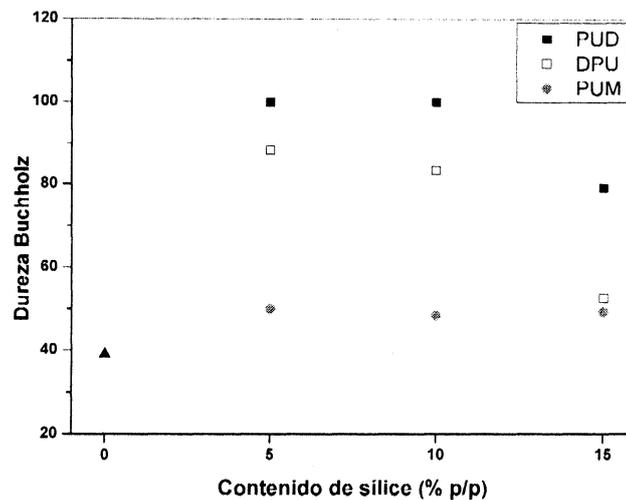


Figura III.4.7- Dependencia de la resistencia a la indentación Buchholz de los tres sistemas con el incremento del contenido de sílice.

III.4.8- Rugosidad

En la Tabla III.4.8 se presentan las medidas de rugosidad (R_a) para diferentes muestras. Se observa un aumento significativo del valor R_a en los sistemas respecto del poliuretano, independientemente del método empleado en su preparación. Por otra parte, los resultados no muestran una tendencia clara de la influencia del contenido de nanosílice sobre el parámetro R_a [Xichong Chen, Polym Int]. Si bien en base a estos datos se desprende que las películas pertenecientes a las muestras PUD, DPU y PUM poseen una superficie más rugosa que el PU, los resultados de UV-Visible discutidos anteriormente indican que esto no provoca cambios significativos en la transparencia de estos sistemas, lo cual es favorable al momento de evaluar a estos sistemas como potenciales recubrimientos transparentes.

Tabla III.4.8- Parámetro de rugosidad Ra (mm) de las muestras preparadas en este trabajo.

Sistema	Contenido de sílice (%p/p)			
	0	5	10	15
PU _{I, pol}	0,12			
DPU		0.70	1.11	0.85
PUD		0.58	-	1.11
PUM		-	0.91	1.01

III.4.9- Comportamiento cualitativo frente a la llama

Además de estas propiedades, las películas de PU conteniendo sílice muestran un interesante comportamiento frente a la llama. En contraste con la película de polímero, que se funde y por ende se desprende en forma de gotas cuando es sometida a la llama, en los compositos y mezclas el esqueleto de sílice y el hollín formado durante el quemado mantienen la forma de la película evitando el goteo observado en la matriz polimérica. Este efecto es útil para evitar la rápida propagación del fuego (Figura III.4.9). No obstante, una evaluación cualitativa de esta propiedad, requiere de ensayos específicos para este fin que serán motivo de trabajos futuros ^[122].

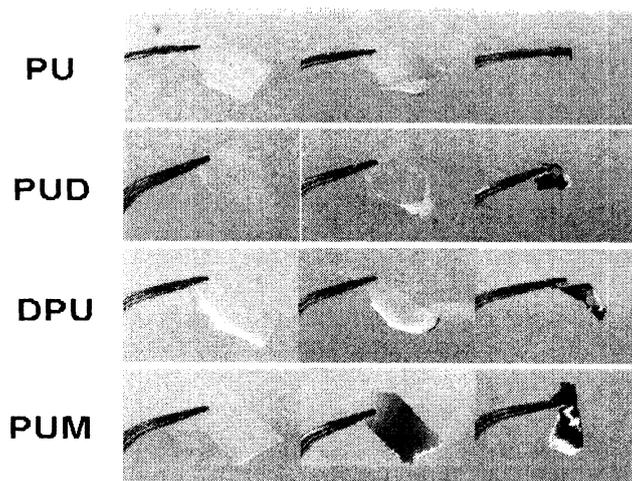


Figura III.4.9- Comportamiento frente a la llama de PU_{IPDIpol} y los tres sistemas conteniendo 10 % p/p de sílice

III.4.10- Conclusiones

Las dispersiones obtenidas tanto por incorporación de la sílice durante la síntesis del poliuretano como por combinación de las dispersiones puras, condujeron a dispersiones estables durante el período de estudio.

En los casos donde la a de incorporación de la sílice se realizó durante la síntesis del prepolímero poliuretánico, se logró una interacción fuerte entre los materiales orgánico e inorgánico.

El método de preparación influye directamente sobre la distribución de la sílice en la muestra, aunque dicha distribución no es uniforme en la matriz polimérica. Esto tiene un impacto directo sobre las propiedades de estos sistemas.

Las propiedades de las muestras preparadas por la incorporación de la nanosílice durante la síntesis del poliuretano son diferentes del comportamiento de la mezcla.

En base a nuestros resultados, los sistemas DPU y PUD constituyen verdaderos nanocompuestos poliméricos, debido a que las nanopartículas de sílice están asociadas al polímero y se distribuyen en toda la película, dando una distribución relativamente homogénea y por ende un gran cambio en las propiedades producto de esta dispersión.

En los sistemas obtenidos por simple mezcla, la dureza Buchholz sufre cambios relativamente pequeños con el incremento del contenido de sílice, lo que indica que la eficiencia se ve reducida por la presencia de aglomerados microscópicos y que probablemente durante la formación de la película se separan decantando. Los sistemas PUD y DPU presentan un aumento en la dureza de más del doble con sólo un 10 % p/p de sílice.

Resultados preliminares indican también que la presencia de las nanopartículas de sílice evita la propagación de la llama. Estos aspectos vinculados a la distribución de las nanopartículas y el efecto sobre las propiedades de las películas serán motivo de trabajos futuros.

IV

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se desarrollaron sistemas en base acuosa compuestos por poliuretano/acrílico preparados por reacción de los monómeros acrílicos en presencia de cadenas preformadas de poliuretano y por la simple mezcla física de ambas dispersiones, y sistemas en base acuosa compuestos por nanosílice/poliuretano preparados por dos técnicas diferentes y por la simple mezcla física de ambos componentes. En todos los casos se obtuvieron dispersiones estables con un contenido de sólido de aproximadamente 30%.

Las dispersiones acuosas de poliuretano/acrílico fueron caracterizadas para investigar el efecto de la morfología y las propiedades mecánicas con la variación del contenido de acrílico. La incorporación de diferentes cantidades de componente acrílico a la matriz poliuretánica de manera tal de formar un material híbrido cambia la morfología original del poliuretano y, por tanto, sus propiedades finales. Los monómeros acrílicos reaccionan con los dobles enlaces terminales de las cadenas poliuretánicas afectando la distribución de los segmentos duros, inhibiendo la típica separación en microfases que se encuentra en el poliuretano puro. Los resultados de los análisis de estos sistemas mediante las diferentes técnicas analíticas sugieren que, además de las separaciones de fase habituales entre segmentos duros y blandos del poliuretano, la misma también puede estar ocurriendo entre de los dominios blandos específicamente para el acrílico, debido a un cierto grado de incompatibilidad entre ambos materiales. Dependiendo de la aplicación requerida, no es posible incorporar más de un 50% de acrílico sin perder o afectar las excelentes características y las propiedades de los poliuretanos. Sin embargo, para tener un material homogéneo la incorporación de acrílicos debe llevarse a cabo utilizando una vía adecuada como la descrita en este trabajo para la síntesis de materiales híbridos, de manera tal de generar un enlace químico entre los dos polímeros. Debido a la presencia de los grupos vinilo terminales, durante la polimerización se produce un entrecruzamiento, lo que aumenta la performance de las propiedades de estos sistemas en base acuosa, ampliando su campo de aplicación. Las mezclas físicas de estos sistemas no presentan las mismas propiedades que los sistemas híbridos. En base a los resultados obtenidos del estudio de las mezclas físicas y la comparación con los sistemas híbridos, se observa que en las mezclas el componente acrílico no se interpenetra con las cadenas poliuretánicas en el mismo grado que en los sistemas híbridos. Esto da como resultado materiales con un alto grado de separación de fases, lo cual es no deseado cuando los mismos son destinados a la formulación de recubrimientos.

En cuanto a los sistemas de nanosílice/poliuretano, podemos establecer que las propiedades de los sistemas formados por nanosílice y poliuretano dependen de las vías de síntesis y que las mezclas presentan propiedades generales inferiores a las que presentan las

dispersiones obtenidas mediante la incorporación de la nanosílice durante la síntesis del poliuretano. Los resultados de este trabajo permiten catalogar a los sistemas PUD y DPU como “verdaderos” nanocompuestos poliméricos diferenciándose así de los sistemas obtenidos por simple mezcla física.

V

TRABAJOS FUTUROS

Sintetizar sistemas poliuretano/acrílico modelos para estudiar la reacción del doble enlace (de fácil disolución)

Estudiar estabilidad térmica de los híbridos poliuretano/acrílico mediante termogravimetría.

Estudiar el efecto del surfactante sobre la síntesis de sistemas híbridos poliuretano/acrílico.

Sintetizar sistemas nanosílice/poliuretano con contenidos de sílice menores a 5 %p/p.

Plantear potenciales modelos que permitan interpretar las curvas de SAXS en base a los resultados de TEM y AFM con el objeto de entender en profundidad la morfología de los sistemas poliuretano/acrílico y nanosílice/poliuretano

VI
APENDICES

VI.1-APENDICE I: INFORMACION ADICIONAL SOBRE LA CARACTERIZACIÓN DE MATERIAS PRIMAS

VI.1.1- Espectro HSQC-NMR de PPG1000

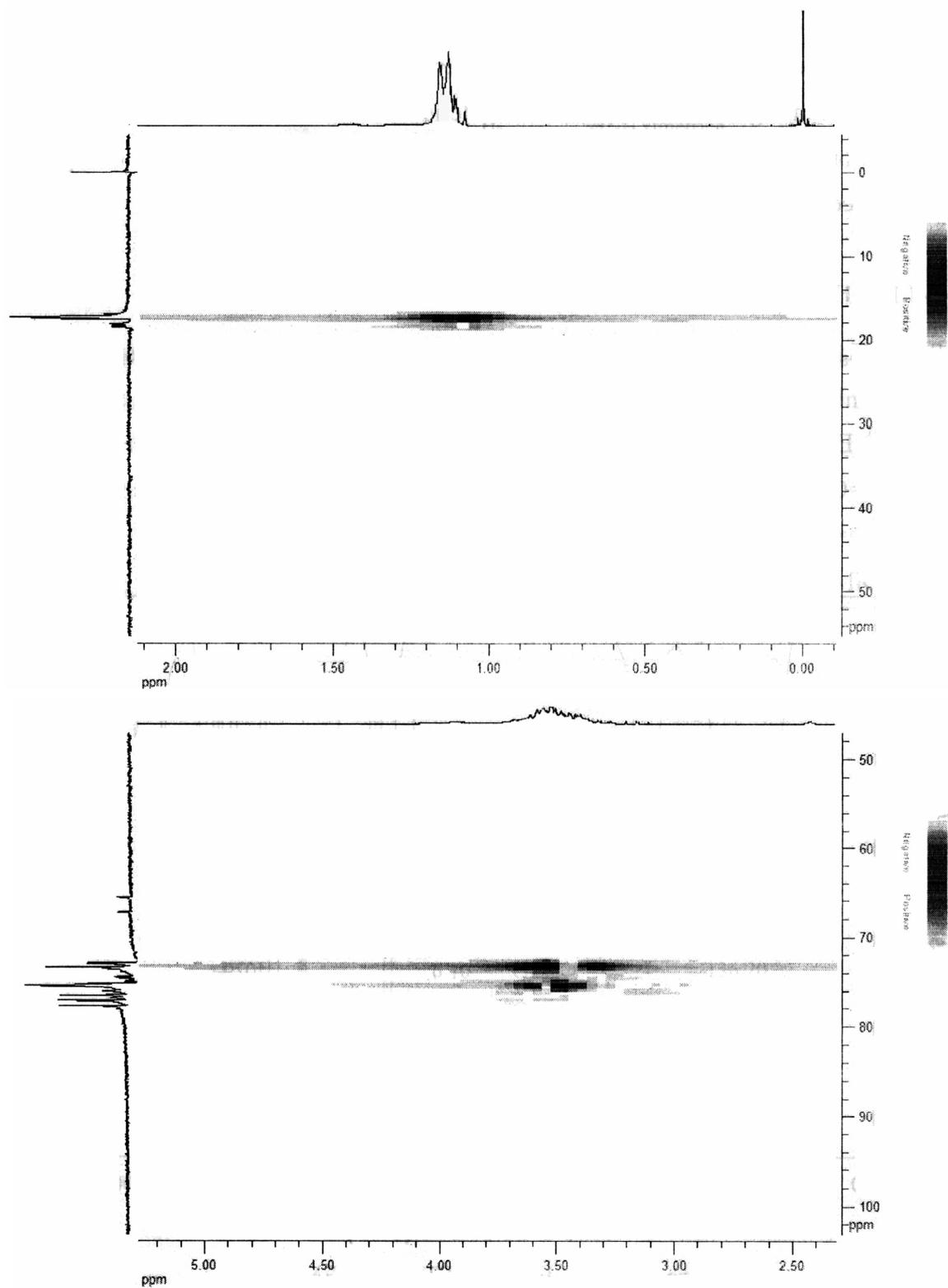


Figura VI.1.1- Espectro HSQC-NMR de PPG1000

En la Figura VI.1.1 se muestra el espectro HSQC-NMR de PPG1000. En el mismo puede observarse la correlación entre los diferentes señales descritas en la sección de materias primas. En particular, es importante destacar las señales pertenecientes a los grupos metínico y metilénico unidos directamente al grupo OH [phrabakar].

El espectro ^1H -RMN presenta picos centrados alrededor de un valor de desplazamiento de 3.5 ppm (protones de los grupos CH y CH_2 pertenecientes a la cadena), mientras que los picos ubicados en la región de 1.1 ppm son característicos de los grupos CH_3 , los cuales se correlacionan con los picos presentes en la región 77 – 72 ppm y 19 – 16 ppm en el espectro ^{13}C -RMN, respectivamente.

VI.1.2- Espectros FTIR, ^1H -NMR y ^{13}C -NMR de HEMA

En la Figura VI.1.2.1 se presenta el espectro FTIR del HEMA. En la misma pueden observarse las bandas características de este reactivo, las cuales se detallan en la tabla VI.1.2.1 [cxxxiii]. En el mismo, además de las bandas centradas a 3440 cm^{-1} (grupo OH) y a 1720 cm^{-1} (grupo C=O), se destacan las bandas presentes a 1637 cm^{-1} y 815 cm^{-1} pertenecientes al doble enlace C=C.

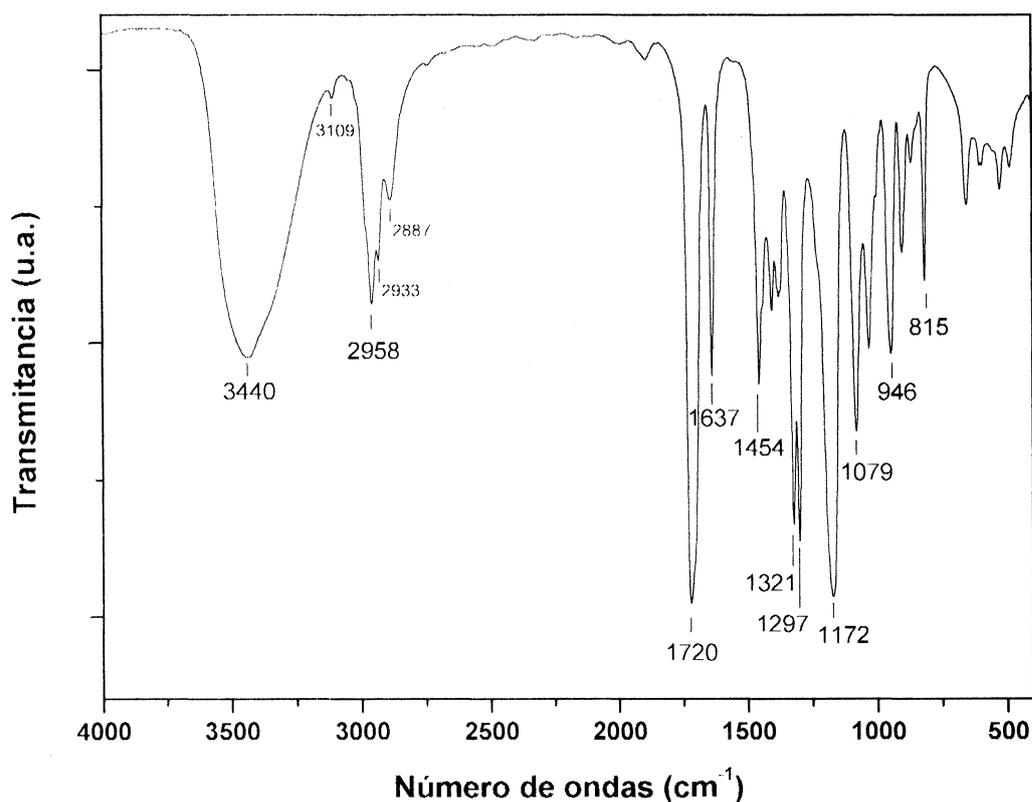


Figura VI.1.2.1- Espectro FTIR de HEMA.

Tabla VI.1.2.1- Principales bandas de absorción en la región infrarroja de HEMA.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional
3440	OH	vO-H (alcoholes)
3109	CH	vC-H antisimétrica
2957	CH ₂ , CH ₃	vC-H antisimétrica
2933-2887	CH ₂ , CH ₃	vC-H simétrica
2887	CH ₂	vC-H simétrica
1720	CO	vC=O
1636	CC	vC=O
1321	CH ₂	δ (en el plano)
1079	CO(H)	

Los espectros ¹H-NMR y ¹³C-NMR se presentan en las Figuras VI.1.2.2 y VI.1.2.3, respectivamente, y la asignación de las señales observadas en estos se detallan en la Tabla VI.1.2.2.

Tabla VI.1.2.2- Asignaciones de las señales en los espectros ¹H-RMN y ¹³C-NMR de HEMA.

Tipo de Hidrógeno	δ (ppm)	Tipo de Carbono	δ (ppm)
H _{1a}	5,55	C ₁	126,93
H _{1b}	6,10	C ₂	136,20
H ₄	1,90	C ₃	167,98
H ₅	4,23	C ₄	18,44
H ₆	3,80	C ₅	66,50
		C ₆	61,21

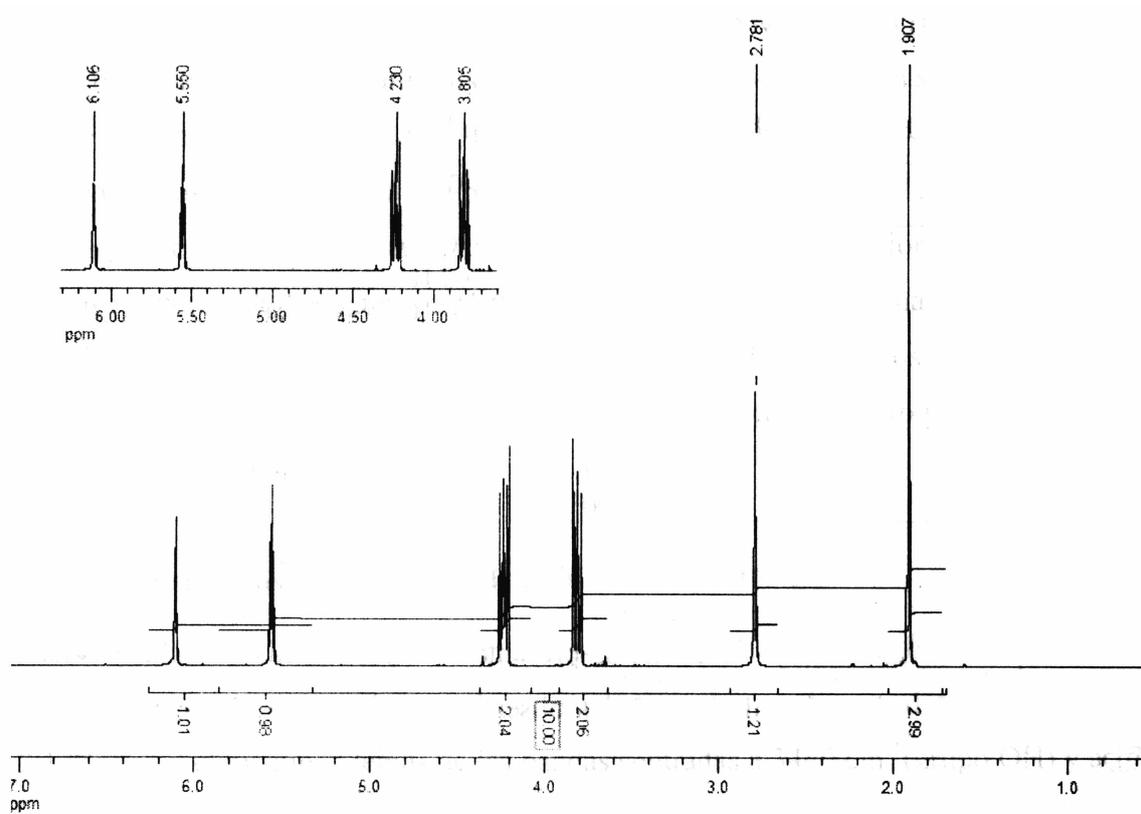


Figura VI.1.2.2- Espectro ^1H -NMR de HEMA.

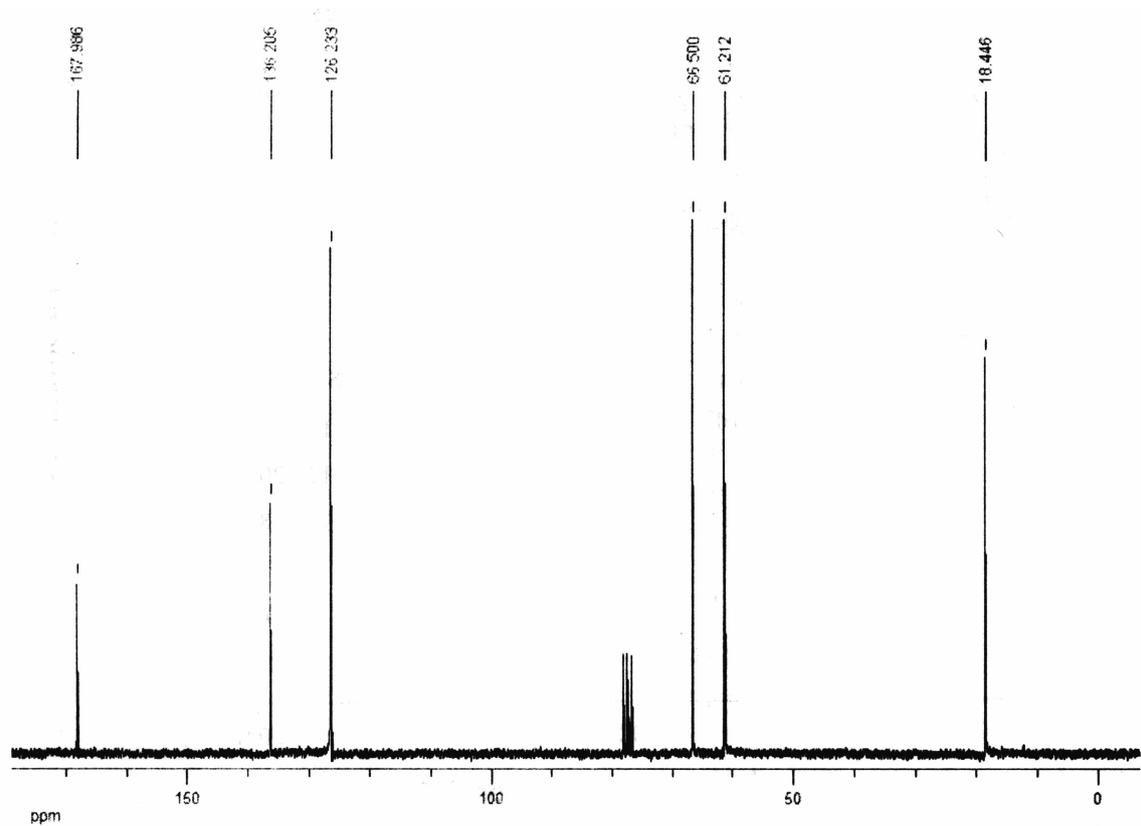


Figura VI.1.2.3- Espectro ^{13}C -NMR de HEMA.

VI.1.3- Espectros FTIR DMPA

El espectro FTIR del DMPA se muestra en la figura VI.1.3. Las asignaciones de las bandas observadas en el mismo se detallan en la tabla VI.1.3 [cxxxiv].

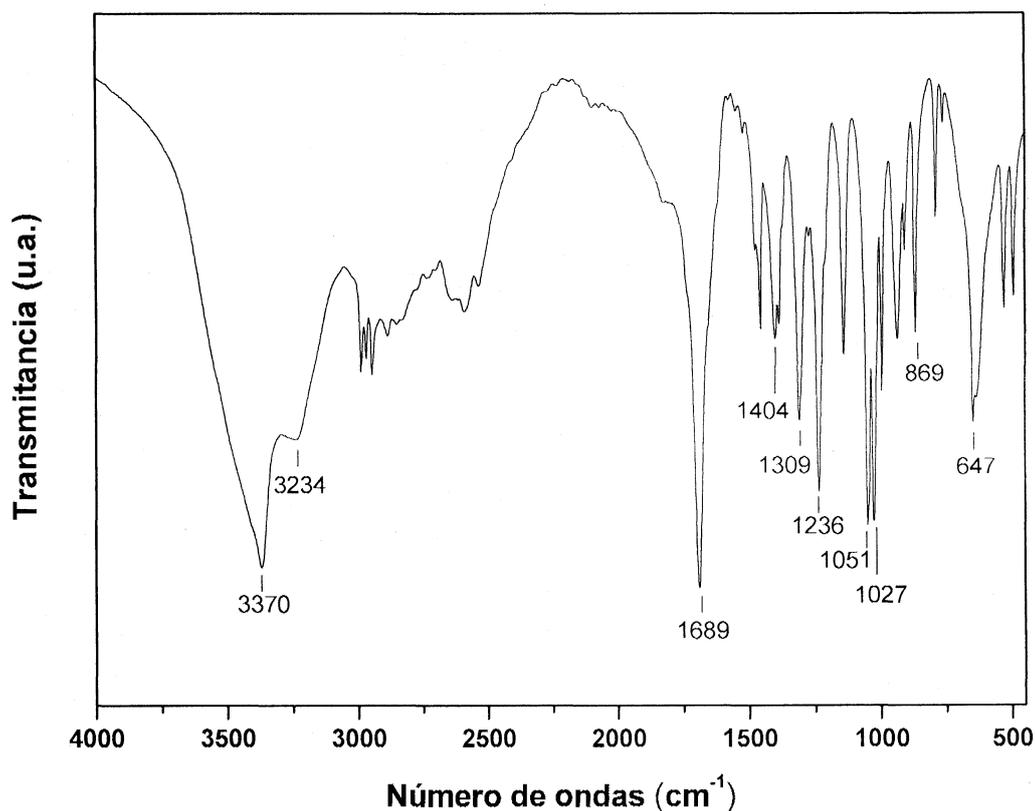


Figura VI.1.3- Espectro FTIR de DMPA

Tabla VI.1.3- Principales bandas de absorción en la región infrarroja de DMPA.

Número de ondas (cm ⁻¹)	Grupo funcional	Modo vibracional
3370	OH	vOH (alcoholes, enlazado)
3234	OH	vOH (alcoholes, libre)
2500-3000	OH	vOH (carboxilo)
1689	C=O	vCO
1404	OH	δ (carboxilo)
1309	OH	δ (alcoholes)
1236	C-O	v (carboxilo)
1143	C-O	v (carboxilo)
1051	C-O	v (alcohol)
1027	C-O	v (alcohol)

VI.2-APENDICE II: CURVAS DE CALIBRACIÓN DEL SEGUIMIENTO DE LAS REACCIONES

En esta sección se muestran los resultados obtenidos del análisis de las muestras de %NCO conocido. Del ajuste de los datos por el método de cuadrados mínimos se obtuvieron las expresiones utilizadas para determinar la concentración de los grupos -NCO a partir de los respectivos espectros ATR-FTIR de las diferentes muestras tomadas durante el seguimiento de la síntesis de los prepolímeros poliuretánicos.

$$\%NCO = 6,66 \times R + 0,1 \quad ; \quad r^2 = 0,9986 \quad (13)$$

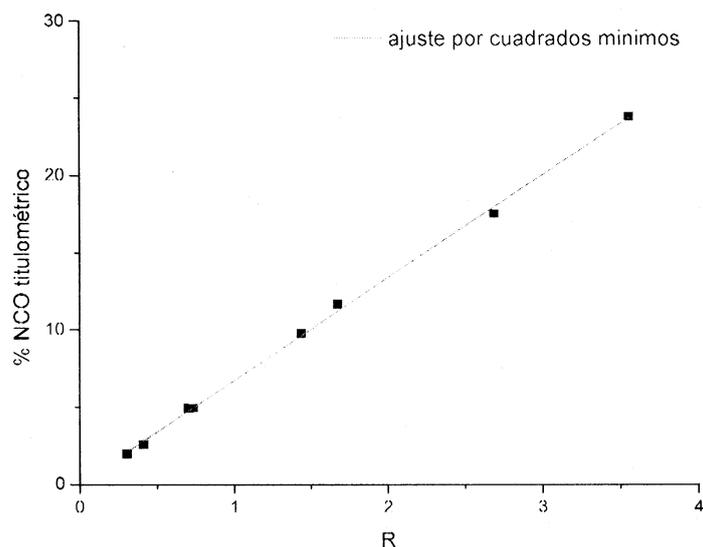


Figura VI.2.1- Curva de calibración de %NCO vs. R y expresión encontrada por ajuste de cuadrados mínimos para el sistema IPDI-PPG1000.

$$\%NCO = 1,0 \times R^2 - 9,0 \times R - 1,3 \quad ; \quad r^2 = 0,9983 \quad (14)$$

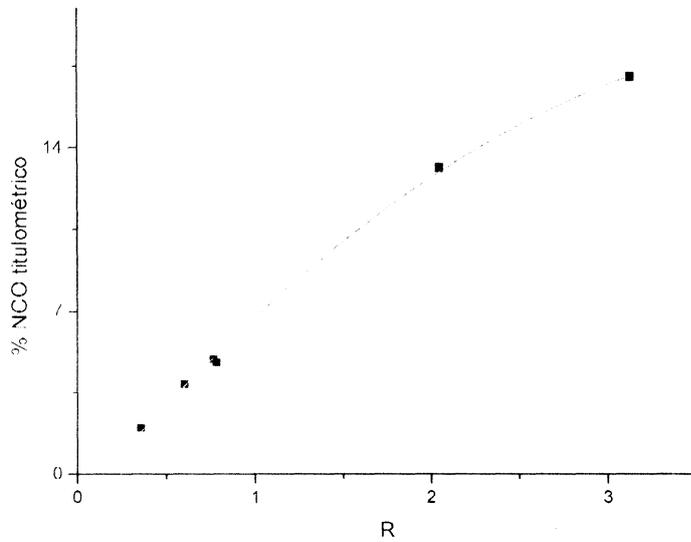


Figura VI.2.2- Curva de calibración de %NCO vs R y expresión encontrada por ajuste de cuadrados mínimos para el sistema TMXDI-PPG1000.

$$\%NCO = 7,685 \times R - 0,139 \quad ; \quad r^2 = 0,9999 \quad (15)$$

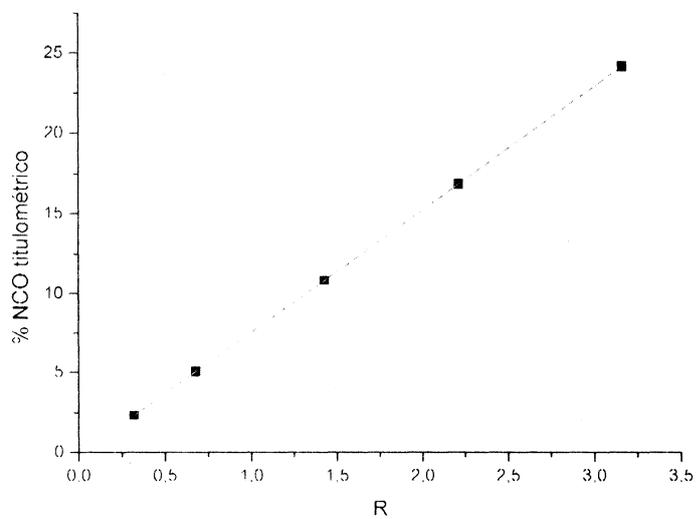


Figura VI.2.3- Curva de calibración de %NCO vs R y expresión encontrada por ajuste de cuadrados mínimos para el sistema TMXDI-PPG1000.

VI.3-APENDICE III: CURVA DE CALIBRACIÓN EMPLEADA EN LA CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GELES

$$\text{Log } M = 0,00267 \text{ Ve}^2 - 0,42432 \text{ Ve} + 19,1303 \quad ; \quad r^2 = 0,99958 \quad (16)$$

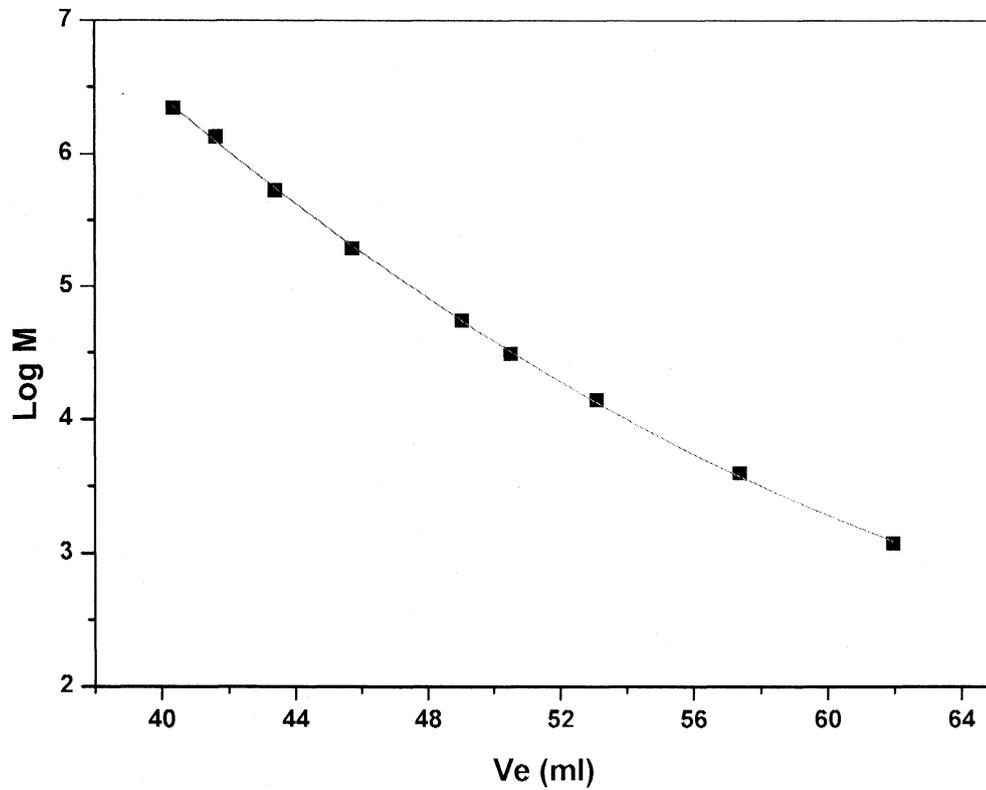


Figura VI.3- Curva de calibración empleada en la determinación de los pesos moleculares mediante cromatografía de permeación en geles (GPC).

VI.4-APENDICE IV: CROMATOGRAMA DE PERMEACIÓN EN GELES Y PESO MOLECULAR DE AC

En la Figura VI.4 se presenta el cromatograma de permeación en geles del polímero AC. En base a éste fue posible calcular: $M_n=477800$; $M_w=1482000$; $M_n/M_w=3.10$.

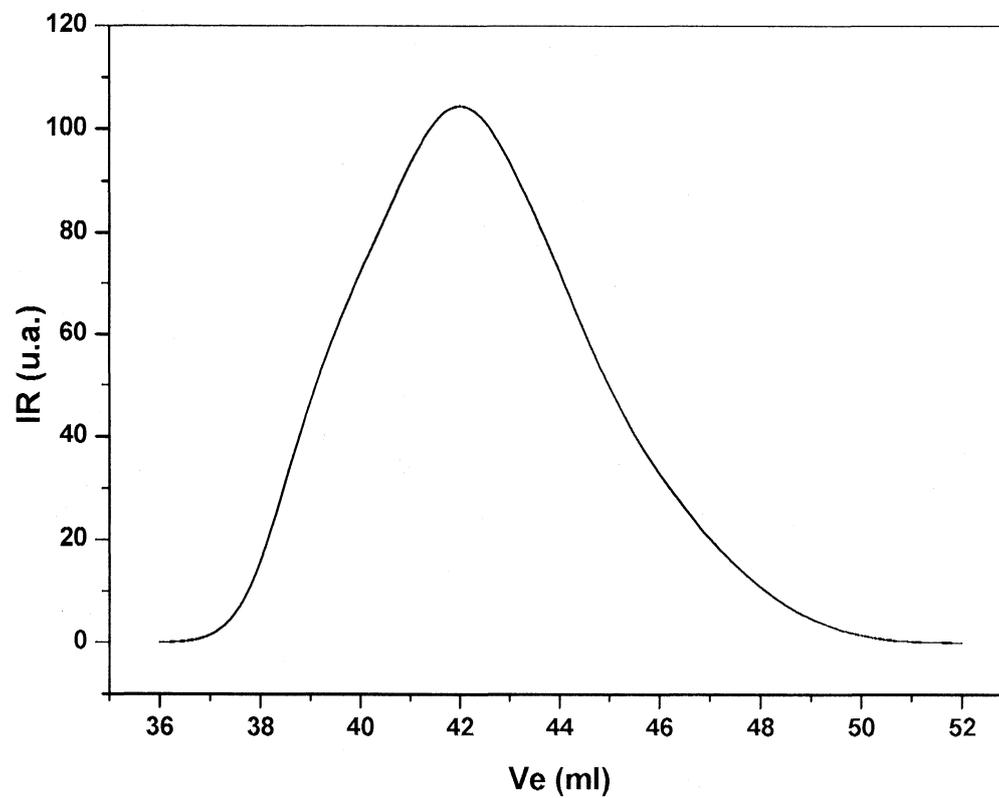


Figura VI.4- Cromatograma de permeación en geles de AC.

VII

**LISTADO DE ESQUEMAS,
FIGURAS Y TABLAS**

VII.1- ESQUEMAS

Esquema I.2.1.1- Representación esquemática de la síntesis de un poliuretano.

Esquema I.2.1.2- Representación esquemática de la síntesis de un poliuretano y de un poli(uretano-urea).

Esquema I.2.2- Modelo esquemático de una partícula de poliuretano dispersa en agua.

Esquema I.2.3.1- Representación esquemática de la síntesis de poliuretanos en dispersión acuosa preparados por el método de prepolímero en masa.

Esquema I.3.1.2.2- Representación esquemática de la polimerización en emulsión.

Esquema I.3.3.2- Procesos utilizados para la preparación de sistemas híbridos poliuretano/acrílico.

Esquema II.2.1.2.1- Síntesis esquemática de la dispersión acuosa de poliuretano.

Esquema II.2.1.3- Síntesis esquemática de una dispersión acuosa de poliuretano polimerizado.

Esquema II.2.2.1- Síntesis esquemática de la dispersión acuosa de acrílico.

Esquema II.2.2.2- Síntesis esquemática de una dispersión acuosa de híbrido poliuretano/acrílico.

Esquema II.2.3- Síntesis esquemática de dispersiones de nanocompuestos y mezclas de nanosílice/poliuretano.

Esquema III.2.2.1- Estructuras modelo de los prepolímeros obtenidos con IPDI.

Esquema III.2.2.2- Estructuras modelo de los prepolímeros obtenidos con TMXDI.

Esquema III.2.2.3- Estructuras modelo de los prepolímeros obtenidos con H12MDI.

Esquema III.3.1.1.9- Representación morfológica de poliuretano puro (a) y de sistema híbrido poliuretano/acrílico (b).

VII.2- FIGURAS

Figura I.2.4- Estructura de los isocianatos utilizados en la síntesis de los poliuretanos.

Figura I.3.1.1- Estructura del ácido acrílico y el ácido metacrílico.

Figura I.3.4- Monómeros acrílicos utilizados en la síntesis.

Figura II.2.1.1- Esquema del fundamento de la técnica ATR-FTIR.

Figura II.2.2.1- Extendidos obtenidos por *casting* de distintas dispersiones acrílicas.

Figura II.2.2.2- Reactor empleado en la síntesis de los sistemas híbridos.

Figura II.2.5- Obtención de las películas poliméricas.

Figura II.3.9.1- Foto y esquema del anillo del LNLS.

Figura II.3.9.2- Imagen de la línea D02A-SAXS2 del LNLS (Campinas) montada para un experimento de SAXS y WAXS simultaneo.

Figura II.3.9.3- Detalle de la cámara de WAXS (izquierda) y del portamuestra (derecha).

Figura II.3.10- Esquema de un microscopio de transmisión electrónica.

Figura II.3.11.1. Esquema del principio de funcionamiento de la técnica de AFM.

Figura II.3.11.2- Diseño esquemático del funcionamiento del Microscopio de Contraste de Fase.

Figura II.3.14.1- Dispositivo empleado para la determinación de la dureza Buchholz.

Figura II.3.14.2- Dispositivo utilizado para la determinación de la dureza al lápiz.

Figura III.1.1.2.- Cromatograma de permeación en geles de PPG1000.

Figura III.1.1.3.1.- Espectro FTIR de PPG1000.

Figura III.1.1.3.2.- Espectro $^1\text{H-NMR}$ de PPG1000.

Figura III.1.1.3.3.- Espectro $^{13}\text{C-NMR}$ de PPG1000.

Figura III.1.2.2.1.1- Espectro FTIR de IPDI.

Figura III.1.2.2.1.2.- Espectro $^1\text{H-NMR}$ de IPDI.

Figura III.1.2.2.1.3.- Espectro $^{13}\text{C-NMR}$ de IPDI.

Figura III.1.2.2.2.1.- Espectro FTIR de TMXDI.

Figura III.1.2.2.2.2.- Espectro $^1\text{H-NMR}$ de TMXDI.

Figura III.1.2.2.2.3.- Espectro $^{13}\text{C-NMR}$ de TMXDI.

Figura III.1.2.2.3.1.- Espectro FTIR de H12MDI.

Figura III.1.2.2.3.2.- Espectro $^1\text{H-NMR}$ de H12MDI.

Figura III.1.2.2.3.3.- Espectro $^{13}\text{C-NMR}$ de H12MDI.

Figura III.2.1.1- Espectros ATR-FTIR a diferentes tiempos de reacción para el sistema IPDI-PPG1000-DMPA-HEMA.

Figura III.2.1.2- Contenido % NCO vs tiempo para el sistema basado en IPDI.

Figura III.2.1.3.- Contenido % NCO vs tiempo para el sistema basado en TMXDI.

Figura III.2.1.4- Contenido % NCO vs tiempo para el sistema basado en H12MDI.

Figura III.2.1.5.- Evolución inicial del contenido de NCO durante la síntesis de los prepolímeros poliuretánicos para los distintos sistemas preparados.

Figura III.2.1.6- Ley de segundo orden y ajuste por cuadrados mínimos para los distintos sistemas preparados.

Figura III.2.2.1- ^1H -NMR del prepolímero poliuretánico en base a IPDI antes (PP_I) y después (PP-H_I) del agregado de HEMA.

Figura III.2.2.2- ^{13}C -NMR del prepolímero poliuretánico en base a IPDI antes (PP_I) y después (PP-H_I) del agregado de HEMA.

Figura III.2.2.3- ^1H -NMR del prepolímero poliuretánico en base a TMXDI antes (PP_T) y después (PP-H_T) del agregado de HEMA.

Figura III.2.2.4- ^{13}C -NMR del prepolímero poliuretánico en base a TMXDI antes (PP_T) y después (PP-H_T) del agregado de HEMA.

Figura III.2.2.5- ^1H -NMR del prepolímero poliuretánico en base a H12MDI antes (PP_H) y después (PP-H_H) del agregado de HEMA.

Figura III.2.2.6- ^{13}C -NMR del prepolímero poliuretánico en base a H12MDI antes (PP_H) y después (PP-H_H) del agregado de HEMA.

Figura III.2.2.7- ^1H -NMR del polímero poliuretánico PUI.

Figura III.2.2.8- ^1H -NMR del polímero poliuretánico PUT.

Figura III.2.2.9- ^1H -NMR del polímero poliuretánico PUH.

Figura III.2.2.10- ^{13}C -NMR del polímero poliuretánico PUI.

Figura III.2.2.11- ^{13}C -NMR del polímero poliuretánico PUT.

Figura III.2.2.12- ^{13}C -NMR del polímero poliuretánico PUH.

Figura III.2.3.1- Cromatogramas de permeación en gel de PP_I , PP_T y PP_H (a), y de PP-H_I , PP-H_T y PP-H_H (b).

Figura III.2.3.3- Cromatogramas de permeación en gel de PU_I , PU_T y PU_H .

Figura III.3.1.1.3- Fracción gel de PU_I , $\text{PU}_{I\text{-pol}}$, AC y sistemas híbridos preparados.

Figura III.3.1.1.4.- Espectros UV-Visible de $\text{PU}_{I\text{-pol}}$, AC y sistemas híbridos. La ampliación muestra la región 240 - 350 nm.

Figura III.3.1.1.5.- Espectros de FTIR de $\text{PU}_{I\text{-pol}}$, AC y sistemas híbridos.

Figura III.3.1.1.6.1- Micrografías TEM características de sistemas híbridos de poliuretano/acrílico (a: HI90:10S; b: HI90:10S teñida; c: HI50:50S; d: HI50:50S teñida; e: HI10:90S).

Figura III.3.1.1.6.2- TEM-ESI de la muestra HI70:30S (a: campo claro, b: mapeo de C, c: mapeo de N, d: mapeo de S).

Figura III.3.1.1.6.3- TEM-ESI de la muestra HI30:70S (a: campo claro, b: mapeo de C, c: mapeo de N, d: mapeo de S).

Figura III.3.1.1.7.1- imágenes de AFM del sistema híbrido HI70:30S antes y después del curado.

Figura III.3.1.1.7.2.- imágenes de AFM del sistema híbrido HI30:70 antes y después del curado.

Figura III.3.1.1.8- Curvas de DSC de PU_{I-pol}, de AC y de los sistemas híbridos.

Figura III.3.1.1.9.1- Curvas de SAXS de PU_{I-pol}, de AC y de los sistemas híbridos antes del tratamiento térmico.

Figura III.3.1.1.9.2- Curvas de SAXS de PU_{I-pol}, de AC y de los sistemas híbridos después del tratamiento térmico.

Figura III.3.1.1.9.3- Curvas SAXS de HI30:70S a diferentes temperaturas.

Figura III.3.1.1.9.4- Curvas SAXS de HI30:70S SAXS a diferentes tiempos de tratamiento térmico a 60°C.

Figura III.3.1.1.9.5- Curvas SAXS de AC a diferentes tiempos de curado térmico a 60°C.

Figura III.3.1.1.10.1- Curvas de WAXS de PU_{I-pol}, de AC y de los sistemas híbridos antes del tratamiento térmico.

Figura III.3.1.1.10.2- Curvas de WAXS de PU_{I-pol}, de AC y de los sistemas híbridos después del tratamiento térmico.

Figura III.3.1.1.11.1- Curvas tensión vs. deformación del poliuretano polimerizado, del polímero acrílico y de los sistemas híbridos antes del tratamiento térmico.

Figura III.3.1.1.11.2- Curvas tensión vs. deformación del poliuretano polimerizado, del polímero acrílico y de los sistemas híbridos antes del tratamiento térmico.

Figura III.3.1.1.12.1- Dureza Buchholz de PU_{I-pol}, de AC y de las muestras híbridas sin curar.

Figura III.3.1.1.12.2- Dureza Buchholz de PU_{I-pol}, de AC y de las muestras híbridas curadas.

Figura III.3.1.1.13- Dureza al lápiz de PU_{I-pol}, de AC y de las muestras híbridas sin curar.

Figura III.3.1.1.14.1- Rugosidad media aritmética del PU_{I-pol}, de AC y de las muestras híbridas sin curar.

Figura III.3.1.1.14.2- Rugosidad media aritmética del PU_{I-pol}, de AC y de las muestras híbridas curadas.

Figura III.3.1.2.2- Fracción gel de PU_{I-pol}, AC, mezclas físicas y sus respectivos híbridos.

Figura III.3.1.2.3- Espectros UV-Visible de PU_{I-pol}, de AC y de las mezclas físicas sin tratamiento térmico. La ampliación muestra la región 240 - 400 nm.

Figura III.3.1.2.4.1- Espectros FTIR de PU_{I-pol}, de AC y de las mezclas físicas.

Figura III.3.1.2.4.2- a) Espectros de FTIR de PU_{I-pol}, de AC y de los sistemas HI50:50S y BI50:50. b) Ampliación de los espectros FTIR de los sistemas HI50:50S y BI50:50 en la región de la banda de estiramiento N-H y C=O.

Figura III.3.1.2.5- Imágenes de TEM de la muestra HI50:50S y de la mezcla física BI50:50 con tinción negativa.

Figura III.3.1.2.6- Topografía y mapa de dureza de la mezcla BI30:70.

Figura III.3.1.2.7- Curvas de DSC de PU_{I-pol}, de AC, de las mezclas físicas BI90:10, BI50:50 y BI10:90 y de los correspondientes sistemas híbridos.

Figura III.3.1.2.8.1- Curvas de SAXS de las mezclas físicas BI90:10, BI50:50 y BI10:90, PU_{I-pol}, AC, y de los correspondientes sistemas híbridos (sin tratamiento térmico).

Figura III.3.1.2.8.2- Curvas de SAXS de las mezclas físicas BI90:10, BI50:50 y BI10:90, PU_{I-pol}, AC, y de los correspondientes sistemas híbridos (después del tratamiento térmico).

Figura III.3.1.2.8.3- Comparación de los espectros de SAXS de HI30:70S y BI30:70 antes y después del tratamiento térmico.

Figura III.3.1.2.9.1- Curvas de WAXS de las películas sin curar de PU_{I-pol}, de AC, de las mezclas físicas BI90:10, BI50:50 y BI10:90 y de los correspondientes sistemas híbridos.

Figura III.3.1.2.9.2- Curvas de WAXS de las películas curadas de PU_{I-pol}, de AC, de las mezclas físicas BI90:10 y BI10:90, y los correspondientes sistemas híbridos.

Figura III.3.1.2.10.1- Curvas representativas de tensión vs. deformación del poliuretano polimerizado, del polímero acrílico y de las mezclas físicas antes del tratamiento térmico.

Figura III.3.1.2.10.2- Curvas representativas de tensión vs. deformación del poliuretano polimerizado, del polímero acrílico y de las mezclas físicas después del tratamiento térmico.

Figura III.3.1.2.10.3- Comparación entre los parámetros obtenidos a partir de las curvas tensión-deformación de las muestras híbridas y mezclas físicas sin tratamiento térmico preparadas a partir del sistema IPDI.

Figura III.3.1.2.11- Dureza Buchholz de PU_{I-pol}, de AC y de las respectivas muestras de sistemas híbridos y mezclas físicas (a: sin curar; b: curadas).

Figura III.3.1.2.12.- Dureza al lápiz de PU_{I-pol}, del AC y de las muestras de híbridos y mezclas físicas sin tratamiento térmico.

Figura III.3.1.2.13- Rugosidad PU_{I-pol}, de AC, y de las muestras de híbridos y mezclas físicas antes y después del tratamiento térmico.

Figura III.3.2.1.3- Fracción gel de poliuretano sin polimerizar, poliuretano polimerizado, AC y sistemas híbridos (a: basados en TMXDI; b: basados en H12MDI).

Figura III.3.2.1.4.1- Espectros UV-Visible de PU_{T-pol}, de AC y de los sistemas híbridos.

Figura III.3.2.1.4.2- Espectros UV-Visible de PU_{H-pol}, de AC y de los sistemas híbridos.

Figura III.3.2.1.5.1- Espectros de FTIR de PU_{T-pol}, AC y sistemas híbridos.

Figura III.3.2.1.5.2- Espectros de FTIR de PU_{H-pol}, AC y sistemas híbridos.

Figura III.3.2.1.6.1- Micrografías TEM de sistemas híbridos de poliuretano/acrílico basados en TMXDI. (a: HT90:10S; b: HT50:50S; c: HT10:90S).

Figura III.3.2.1.6.1- Micrografías TEM de sistemas híbridos de poliuretano/acrílico basados en TMXDI. (a: HT90:10S; b: HT50:50S; c: HT10:90S).

Figura III.3.2.1.6.2- Micrografías TEM de sistemas híbridos de poliuretano/acrílico basados en H12MDI (a: HH90:10S; b: HH50:50S; c: HH10:90S).

Figura III.3.2.1.7.1- Curvas de DSC de PU_{T-pol.} de AC y de sus correspondientes sistemas híbridos conteniendo SDS.

Figura III.3.2.1.7.2- Curvas de DSC de PU_{H-pol.} de AC y de sus correspondientes sistemas híbridos conteniendo SDS.

Figura III.3.2.1.8.1- Curvas SAXS de PU_{T-pol.} AC y sistemas híbridos preparados en base a TMXDI (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

Figura III.3.2.1.8.2- Curvas SAXS de PU_{H-pol.} AC y sistemas híbridos preparados en base a H12MDI (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

Figura III.3.2.1.9.1- Curvas tensión vs. deformación de PU_{T-pol.} de AC y de los correspondientes sistemas híbridos (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

Figura III.3.2.1.9.2- Curvas tensión vs. deformación de PU_{H-pol.} de AC y de los correspondientes sistemas híbridos (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

Figura III.3.2.1.9.3- Comparación entre la elongación en el punto de ruptura, la tensión en el punto de ruptura y el módulo elástico para las tres series de sistemas híbridos antes del tratamiento térmico.

Figura III.3.2.1.10.1- Dureza Buchholz de PU_{T-pol.} de AC y de los correspondientes sistemas híbridos (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

Figura III.3.2.1.10.2- Dureza Buchholz de PU_{H-pol.} de AC y de los correspondientes sistemas híbridos (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

Figura III.3.2.1.10.3- Dureza Buchholz de los poliuretanos polimerizados, del polímero AC y de las correspondientes muestra híbridas para los distintos sistemas preparados en este trabajo.

Figura III.3.2.1.11- Dureza al lápiz de poliuretano polimerizado, del AC y de las correspondientes muestras híbridas sin curar (a: sistema basado en TMXDI; b: sistema basado en H12MDI).

Figura III.3.2.1.12.1- Rugosidad del PU_{T-pol.} de AC y de las correspondientes muestras híbridas (a: antes y b: después del tratamiento térmico).

Figura III.3.2.1.12.2- Rugosidad del PU_{H-pol.} de AC y de las correspondientes muestras híbridas (a: antes y b: después del tratamiento térmico).

Figura III.3.2.2.2.1- Fracción gel de PU_{T-pol}, AC y sus respectivos sistemas híbridos y mezclas físicas.

Figura III.3.2.2.2.2- Fracción gel de PU_{H-pol}, AC y sus respectivos sistemas híbridos y mezclas físicas.

Figura III.3.2.2.3.1- Espectros UV-Visible de PU_{T-pol}, de AC y de las mezclas físicas sin tratamiento térmico. La ampliación muestra la región 200 - 400 nm.

Figura III.3.2.2.3.2- Espectros UV-Visible de PU_{H-pol}, de AC y de las mezclas físicas sin tratamiento térmico. La ampliación muestra la región 240 - 400 nm.

Figura III.3.2.2.4.1- Espectros FTIR de PU_{T-pol}, de AC y de las correspondientes mezclas físicas.

Figura III.3.2.2.4.2- Espectros FTIR de PU_{H-pol}, de AC y de las correspondientes mezclas físicas.

Figura III.3.2.2.4.3- Espectros de FTIR de PU_{I-pol}, de AC y de los sistemas híbrido y mezcla conteniendo 50% de contenido de acrílico en la región de la banda de estiramiento N-H (a: sistema TMXDI, b: sistema H12MDI).

Figura III.3.2.2.5.1- Imágenes de TEM de la muestra HT50:50S y de la mezcla física BT50:50 teñida para mejorar el contraste

Figura III.3.2.2.5.2- Imágenes de TEM de la muestra HI50:50S y de la mezcla física BI50:50 teñida para mejorar el contraste

Figura III.3.2.2.6- Curvas de SAXS de las películas sin curar de PU_{T-pol}, de AC, de los sistemas híbridos HT90:10S, HT50:50S y HT10:90S, y de las mezclas físicas BT90:10, BT50:50 y BT10:90.

Figura III.3.2.2.7.1- Curvas de DSC de PU_{T-pol}, de AC, de las mezclas físicas BT90:10, BT50:50 y BT10:90 y de los correspondientes sistemas híbridos.

Figura III.3.2.2.7.2- Curvas de DSC de PU_{H-pol}, de AC, de las mezclas físicas BH90:10, BH50:50 y BH10:90 y de los correspondientes sistemas híbridos.

Figura III.3.2.2.8.1- Curvas tensión vs. deformación de PU_{T-pol}, de AC y de los correspondientes sistemas mezcla (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

Figura III.3.2.2.8.2- Curvas tensión vs. deformación de PU_{H-pol}, de AC y de los correspondientes sistemas mezcla (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

Figura III.3.2.2.8.3- Comparación entre los parámetros obtenidos a partir de las curvas tensión deformación de las muestras híbridas y mezclas físicas preparadas a partir de los sistemas TMXDI y H12MDI sin tratamiento térmico.

Figura III.3.2.2.9.1- Dureza Buchholz de PU_{T-pol}, de AC y de los correspondientes sistemas mezcla (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

Figura III.3.2.2.9.2- Dureza Buchholz de PU_{H-pol}, de AC y de los correspondientes sistemas mezcla (a: sin tratamiento térmico; b: con tratamiento térmico).

Figura III.3.2.2.10- Dureza al lápiz de poliuretano polimerizado, del AC y de las correspondientes mezclas físicas sin curar (a: sistema basado en TMXDI; b: sistema basado en H12MDI).

Figura III.3.2.2.11.1- Rugosidad del PU_{T-pol}, de AC y de las correspondientes mezclas físicas (a: antes y b: después del tratamiento térmico).

Figura III.3.2.2.11.2- Rugosidad del PU_{H-pol}, de AC y de las correspondientes mezclas físicas (a: antes y b: después del tratamiento térmico).

Figura III.4.2.1- Espectro FTIR de nanosílice.

Figura III.4.2.2- ATR-FTIR de los sistemas PUD preparados en este trabajo.

Figura III.4.2.3- ATR-FTIR de los sistemas PUD preparados en este trabajo.

Figura III.4.2.4- ATR-FTIR de los sistemas PUM preparados en este trabajo.

Figura III.4.2.5- Espectros ATR-FTIR de PU, sílice, y los tres sistemas conteniendo 10 %p/p de sílice.

Figura III.4.3- Espectros UV-Visible de las películas de PU y los sistemas PUD (a), DPU (b) y PUM (c) con diferentes contenidos de sílice.

Figura III.4.4- Imágenes de TEM de las muestras conteniendo 10 % p/p de sílice.

Figura III.4.5- Curvas de DSC de PU_{T-pol} y los sistemas DPU, PUD y PUM con diferentes contenidos de sílice.

Figura III.4.6.1- Espectros SAXS de los distintos sistemas sintetizados: PUD (a), DPU (b) y

Figura III.4.6.2- Espectros SAXS de PU_{T-pol} y muestras preparadas por los tres métodos con 10 %p/p de contenido de sílice.

Figura III.4.7- Dependencia de la resistencia a la indentación Buchholz de los tres sistemas con el incremento del contenido de sílice.

Figura III.4.9- Comportamiento frente a la llama de PU_{T-pol} y los tres sistemas conteniendo 10 % p/p de sílice.

Figura VI.1.1- Espectro HSQC-NMR de PPG1000.

Figura VI.1.2.1- Espectro FTIR de HEMA.

Figura VI.1.2.2- Espectro ¹H-NMR de HEMA.

Figura VI.1.2.3- Espectro ¹³C-NMR de HEMA.

Figura VI.1.3- Espectro FTIR de DMPA

Figura VI.2.1- Curva de calibración de %NCO vs. R y expresión encontrada por ajuste de cuadrados mínimos para el sistema IPDI-PPG1000.

Figura VI.2.2- Curva de calibración de %NCO vs R y expresión encontrada por ajuste de cuadrados mínimos para el sistema TMXDI-PPG1000.

Figura VI.2.3- Curva de calibración de %NCO vs R y expresión encontrada por ajuste de cuadrados mínimos para el sistema TMXDI-PPG1000.

Figura VI.3- Curva de calibración empleada en la determinación de los pesos moleculares mediante cromatografía de permeación en geles (GPC).

Figura VI.4- Cromatograma de permeación en geles de AC.

VII.3- TABLAS

Tabla II.2.1.2.1- Relaciones entre reactivos utilizada para la formulación de los poliuretanos sintetizados en este trabajo.

Tabla II.2.1.2.2- Formulación de las dispersiones acuosas poliuretánicas con grupos vinílicos terminales.

Tabla II.2.1.2.3- Porcentajes de importancia para los poliuretanos PU_I, PU_T y PU_H.

Tabla II.2.2.1- Formulación empleada para la síntesis de dispersión acrílica (reactivos para preparar 1000 g de dispersión con un contenido de sólidos del 30 %p/p)

Tabla II.2.2.2- Típica base de la formulación de diferentes polímeros híbridos preparados en el presente trabajo (X=I, T ó H dependiendo del poliuretano empleado).

Tabla II.2.2.3- Formulación de las diferentes mezclas preparadas en este trabajo (X = I, T ó H dependiendo del poliuretano empleado).

Tabla II.2.3- Descripción y composición de nanocompuestos y mezclas de sílice/poliuretano.

Tabla III.1.1.3.1- Principales bandas de absorción en la región infrarroja de PPG1000

Tabla III.1.1.3.2.- Asignaciones de las señales de los espectros ¹H- y ¹³C-NMR de PPG1000

Tabla III.1.2.1- Valores teóricos y experimentales del %NCO de los diisocianatos.

Tabla III.1.2.2.1.1.- Principales bandas de absorción en la región infrarroja de IPDI.

Tabla III.1.2.2.1.2.- Asignaciones de las señales de los espectros ¹H- y ¹³C-NMR de IPDI.

Tabla III.1.2.2.2.1.- Principales bandas de absorción en la región infrarroja de TMXDI.

Tabla III.1.2.2.2.2.- Asignaciones de picos observados en los espectros ¹H-NMR y ¹³C-NMR de TMXDI.

- Tabla III.1.2.2.3.1.-** Principales bandas de absorción en la región infrarroja de H12MDI.
- Tabla III.1.2.2.3.2.-** Asignaciones de picos observados en los espectros $^1\text{H-NMR}$ y $^{13}\text{C-NMR}$ de H12MDI.
- Tabla III.2.1.1-** Comparación de los valores de %NCO obtenidos por titulación, por IR y teóricos.
- Tabla III.2.1.2-** Constantes de velocidad aparente para la primera etapa de reacción de los sistemas.
- Tabla III.2.3.1-** Valores de M_n , M_w y de polidispersidad obtenidos por GPC de los prepolímeros y polímeros poliuretánicos.
- Tabla III.3.1.1.2-** Tamaños de partículas y potencial Z de PU_I , $\text{PU}_{I\text{-pol}}$, AC y de las muestras de híbridos poliuretano/acrílico.
- Tabla III.3.1.1.5-** Principales asignaciones de las bandas FTIR de $\text{PU}_{I\text{-pol}}$ y AC.
- Tabla III.3.1.1.11-** Parámetros obtenidos a partir de las curvas de tensión-deformación de los sistemas preparados en base a IPDI.
- Tabla III.3.1.2.10-** Parámetros obtenidos a partir de las curvas de tensión-deformación de las mezclas físicas preparadas en este trabajo.
- Tabla III.3.2.1.2-** Tamaños de partículas de las muestras de híbridos para los sistemas basados en TMXDI y H12MDI.
- Tabla III.3.1.5-** Principales asignaciones de las bandas FTIR de $\text{PU}_{T\text{-pol}}$ y $\text{PU}_{H\text{-pol}}$.
- Tabla III.3.2.1.9.1-** Parámetros obtenidos a partir de las curvas de tensión-deformación de los sistemas preparados en este trabajo en base a TMXDI.
- Tabla III.3.2.1.9.2-** Parámetros obtenidos a partir de las curvas de tensión-deformación de los sistemas preparados en este trabajo en base a H12MDI.
- Tabla III.3.2.2.8.1-** Parámetros obtenidos a partir de las curvas de tensión-deformación de las mezclas físicas preparadas en base a TMXDI.
- Tabla III.3.2.2.8.2-** Parámetros obtenidos a partir de las curvas de tensión-deformación de las mezclas físicas preparadas en base a H12MDI.
- Tabla III.4.8-** Parámetro de rugosidad Ra (mm) de las muestras preparadas en este trabajo.
- Tabla VI.1.2.1-** Principales bandas de absorción en la región infrarroja de HEMA.
- Tabla VI.1.2.2-** Asignaciones de las señales en los espectros $^1\text{H-RMN}$ y $^{13}\text{C-NMR}$ de HEMA.
- Tabla VI.1.3-** Principales bandas de absorción en la región infrarroja de DMPA.

VIII

REFERENCIAS

- ¹ Corine Varron, Eugenie Charrière-Peroud, Pierre Ardaud, Jean-Marie Bernard, Mike Cowley, Thierry Jeanette, James Maxted, Graham Rayner, Brian Storer, Andrew Shields, Paul Thomas, Neil Wheat. "Volume III. Polyurethanes. Waterborne & solvent based surface coating resins and their applications". Edt: Paul Thomas. 1998, John Wiley & Sons Ltd and Sita Technology Limited. London.
- ² German Patent DRP 728981: "A process for the production of polyurethanes and polyureas". November 13 1937.
- ³ Directive 2004/42/CE of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products and amending Directive 1999/13/EC.
- ⁴ EPA-453/R-98-006b National Volatile Organic Compound Emission Standards for Architectural Coatings - Background for Promulgated Standards, August 1998.
- ⁵ C. Wang C, Chu F, Graillat C, Guyot A, Gauthier C, Chapel JC. "Hybrid polymer latexes: acrylics-polyurethane from miniemulsion polymerization: properties of hybrid latexes versus blends". *Polymer* (2005); 46: 1113-1124.
- ⁶ Guyot A, Landfester K, Schork FS, Wang C. "Hybrid polymer latexes". *Prog Polym Sci* (2007); 32: 1439-1461.
- ⁷ Chattopadhyay DK, Raju KVS. "Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications". *Prog. Polym. Sci.* (2007); 32: 352-418.
- ⁸ Castelvetro V, De Vita C. "Nanostructured hybrid materials from aqueous polymer dispersions". *Advances in Colloid and Interface Science* (2004); 108-109: 167-185.
- ⁹ Król P. "Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers". *Prog Mater Sci* (2007); 52: 915-1015.
- ¹⁰
- ¹¹ "Polyurethane for high performance coatings III". *Revista de Plásticos Modernos* (2004); 88: 127-139.
- ¹² libro de coloides
- ¹³ Hepburn, C. Polyurethane Elastomers, 2nd ed.; Elsevier Science: London. 1991; Capítulo 11.
- ¹⁴ Satguru R, McMahon J, Padget JC, Coogan RG. Aqueous polyurethanes - Polymers colloids with unusual colloidal, morphological, and application characteristics. *J Coatings Technol*, 66 (830), 47-55, 1994.
- ¹⁵
- ¹⁶ Dieterich D, Keberle W, Witt H. "Polyurethane Ionomers, a New Class of Block Polymers". *Angew Chem Internat Edit.* (1970); 9: 40-50.
- ¹⁷
- ¹⁸ Tiarks F, Landfester K, Antonietti M. 2001. One-step preparation of polyurethane dispersions by miniemulsion polyaddition. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 39:2520-2A
- ¹⁹ Barrere M, Landfester K. 2003. High molecular weight polyurethane and polymer hybrid particles in aqueous miniemulsion. *Macromolecules* 36:5119-25
- ²⁰ Kušan J, Keul H, Höcker H. "Block copolymers comprising a polytetrahydrofuran block and one or two [5]-polyurethane block(s): synthesis and characterization". *e-Polymers* (2001):011. http://www.e-polymers.org/journal/papers/hoecker2_130801.pdf

-
- ²¹ Neffgen S, Keul H, Höcker H. "Poly(tetrahydrofuran)-*block*-poly(trimethylene urethane): synthesis and characterization". *Macromol. Rapid Commun* (1999); 20:194-199.
- ²² Rokicki G, Piotrowska A. "A new route to polyurethanes from ethylene carbonate, diamines and diols". *Polymer* (2002); 43:2927-2935.
- ²³
- ²⁴ Volume I. Waterborne & solvent based acrylics and their end user applications. 1996, John Wiley & Sons Ltd and Sita Technology Limited. London.
- ²⁵ Coogan RG, Bilancieri JJ, Pollano, G. "Water-borne urethane/acrylic latex blends". *Am Paint Coat J* (1994); 78: 49-54.
- ²⁶ Bakker F. "Developments and application properties of acrylic and urethane dispersions". *Polymers/Paint Colour Journal* (1992); 182:376-377.
- ²⁷ Kim J.Y. and Suh K.D. Preparation of PEG-modified urethane acrylate emulsion and its emulsion polymerization. *Coll Polym Sci*, 1996; 274:920-927.
- ²⁸ Kim B.K. and Lee J.C. "Modification of Waterborne Polyurethanes by Acrylate Incorporations". *J Appl Polym Sci*, 1995; 58:1117-1124.
- ²⁹ Kukanja D, Golob J, Zupančič-Valant A, Krajnc M. The Structure and Properties of Acrylic-Polyurethane Hybrid Emulsions and Comparison with Physical Blends. *J Appl Polym Sci* 2000; 78: 67-80.
- ³⁰ Hegedus CR and Kloiber KA. "Aqueous Acrylic-Polyurethane Hybrid Dispersions and their use in Industrial Coatings". *J Coating Technol*, (1996); 68: 39-48.
- ³¹ Okamoto Y, Hasegawa, Y, Yoshino E. "Urethane/acrylic composite polymer emulsion". *Prog Org Coat* (1996); 29:175-182.
- ³² Tennebrock R, Geurts J, Overbeck A, Harmsen A. "Self-crosslinkable urethanes and urethane/acrylics". *Eur Coat J* (1997); 11:1016-1021.
- ³³ Kukanja D, Golob J, Krajnc M. "Kinetic investigations of acrylic-polyurethane composite latex". *J. Appl. Polym. Sci.* (2002); 84: 2639-2649.
- ³⁴ Kim HJ, Shin JS, Cheong IW, Kim JI, Kim JH. "Seeded emulsion polymerization of methyl methacrylate using aqueous polyurethane dispersion: effect of hard segment on grafting efficiency". *Colloid Surface A* (2002); 207: 169-176.
- ³⁵ Šebenik U, Kranjc M. "Seeded semibatch emulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate using polyurethane dispersion: effect of soft segment length on kinetics". *Colloid Surface A* (2004); 233: 51-62.
- ³⁶ Hirose M, Zhou J, Nagai K. "The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions". *Progress in Organic Coatings* (2000); 38: 27-34.
- ³⁷ Hirose M, Kadowaki F, Zhou J. "The structure and properties of core-shell type acrylic-polyurethane hybrid aqueous emulsions". *Progress in organic Coatings* (1997); 31:157-169.
- ³⁸ Zhang HT, Guan R, Yin ZH, Lin LL. "Soap-free seeded emulsion copolymerization of MMA onto PU-A and their properties". *J Appl Polym Sci* (2001); 82: 941-947.
- ³⁹ Wang C, Chu F, Guyot A, Gauthier C, Boisson F. "Hybrid Acrylic-Polyurethane Latexes: Emulsion Versus Miniemulsion Polymerization". *J Appl Polym Sci.* (2006); 101: 3927-3941.
- ⁴⁰ Aznar AC, Pardini OR, Amalvy JI. Glossy topcoat exterior paints formulations using water-based polyurethane/acrylic hybrid binders. *Prog. Org. Coat*, 2006; 55: 43-49.

- ⁴¹ Thomas A. "Polyurethane dispersions and polyurethane/acrylic hybrid dispersions for coating and printing applications". *Surface Coatings Australia* (September 2008): 16-24.
- ⁴² De la Fuente JL, Fernández-García M, Cañamero PF, Madruga EL. "Poliuretanos Acrílicos". *Revista de Plásticos Modernos* (2003); 85: 149-158.
- ⁴³ Otts DB, Dutta S, Zhang P, Smith OW, Thames SF, Urban MW. Synthesis and phase separation during film formation of novel methyl methacrylate/n-butyl acrylate/methacrylic acid (MMA/BA/MAA) hybrid urethane/acrylate colloidal dispersions. *Polymer*, 2004; 45: 6235–6243.
- ⁴⁴ Amalvy JI. A kinetic study in emulsion polymerization of polyurethane-acrylates hybrids. *Pig & Res Tech* 2002; 31: 275-283.
- ⁴⁵ Third European Report on Science & Technology Indicators, EUR 20025. European Comisión, Bruselas (2003).
- ⁴⁶ A. Downing-Perrault. Polymer Nanocomposites are the Future. University of Wisconsin-Stout, March 1, 2005.
- ⁴⁷ "Interfacial Effects y Novel Properties of Nanomaterials", Ed. W. Lojkowski y J. Blizzard, Scitec Publications Ltd., Zürich, Suiza (2003).
- ⁴⁸ Y.C. Ke and P. Stroeve. Polymer-layered silicate and silica nanocomposites. 2005. Elsevier, Netherlands
- ⁴⁹ Joseph H Koo. Polymer Nanocomposites. Processing, characterization, and applications. Edt: Kenneth P. McCombs. 2006, McGraw-Hill, USA
- ⁵⁰ Gabriele L, Thorsten L, Vlasta V, Stephanie F y Jürgen M. *Prog. Org. Coat.* 45 (2002) 139.
- ⁵¹ Lai S.-M, Wang C.-K, Shen H.-F. *J. App. Polym. Sci.* 97 (2005) 1316.
- ⁵² Petrovi Z.S, Javni I, Waddon A, Bánhegyi G. *J. App. Polym. Sci.* 76 (2000) 133.
- ⁵³ Hosokawa, N.; Hayama, K. US Patent No. 5,409,965, 1995.
- ⁵⁴ Lewis, L.; Katsamberis, D. *J. Appl. Polym. Sci.* 42 (1991) 1551.
- ⁵⁵ Kojima, Y.; Usuki, A. A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 31 (1993), 983.
- ⁵⁶ Kojima, Y.; Usuki, A.; Kuwasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *J. Mater. Res.* 8 (1993) 1185.
- ⁵⁷ "Sol-Gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing". Brinker CJ and Scherer GW. Academic Press Inc. Harcourt Brace Jovanovich, Publishers.
- ⁵⁸ Chen Y, Zhou S, Yang H, Gu G, Wu L. "Preparation and characterization of nanocomposite polyurethane". *J Colloid Interf Sci* (2004); 279: 370–378.
- ⁵⁹ Mark J. E. *Heterogeneous Chemistry Reviews* (1996); 3: 307.
- ⁶⁰ Le Baron, P. C.; Wang Z., Pinnavia T. *J. Appl. Clay Sc.* 15 (1999) 11.
- ⁶¹ Moler, K.; Bein, T.; Fischer, R. X. *Chem. Mat.* 11 (1999) 665.
- ⁶² De Vito, S.; Martin, C. R. *Chem. Mat.* 10 (1998) 1738.
- ⁶³ Jeffrey P, Krzystof M. *Chem Mater* (2001); 13: 3436.
- ⁶⁴ Timothy VW, Timothy EP. *J Am Chem Soc* (2001); 123: 7497.
- ⁶⁵ Timothy VW, Timothy EP. *J Am Chem Soc* (1999); 121: 7409.
- ⁶⁶ Pardini O.R., Amalvy J.I. *J Appl Polym Sci* 107 (2008) 1207.
- ⁶⁷ Laboratorio Nacional de Lus Sincrotron <http://www.lnls.br>

68 Small Angle X-ray Scattering. Editores: O. Glatter y O. Kratky. Academic Press Inc. Londres. Second print 1983.

⁶⁹ DIN 53153.

⁷⁰ ASTM D3363- 05. Standard Test Method for Film Hardness by Pencil Test.

⁷¹ Prabhakar A., Chattopadhyay D.K., Jagadeesh B., Raju K.V.S.N. "Structural Investigations of Polypropylene glycol (PPG) and Isophorone diisocyanate (IPDI)-based Polyurethane Prepolymer by 1D and 2D NMR Spectroscopy". *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* (2005); 43: 1196-1209.

⁷² Durrieu V. Synthèse et Caractérisation de Dispersions Aqueuses de Polyurethane. These de pour obtenir le grade de Docteur de l'Inpg. 2002. Institut National Polytechnique de Grenoble.

⁷³ Fernandez A.M. Síntesis y Caracterización de Nuevas Poli(eter-ureas) para Procesos de Reacción e Inyección simultaneas (RIM)

⁷⁴ Hatada K., Ute K. E.Z. Assignments of Isophorone Diisocyanate (IPDI) and Their Implications on the Relative Reactivity of the Isocyanate Groups. *Journal of Polymer Science: Part C: Polymer Letters*, Vol 25, 477-480 (1987)

⁷⁵ Ono H, Jones F, Pappas S. Relative reactivity of isocyanate groups of isophorone diisocyanate. Unexpected high reactivity of the secondary isocyanate group. *Journal of Polymer Sci: Polymer Letters Edition*, Vol 23, 509-515 (1985)

⁷⁶ Marcia Cerqueira Delpech. Síntese e caracterização de poliuretanos obtidos como dispersões acuosas.. 1996. Tese de doutorado

⁷⁷ Kinkal D, Özkar S. Kinetic study of the reaction between hydroxyl-terminated polybutadiene and isophorone diisocyanate in bulk by quantitative FTIR spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 66, 1979-1983 (1997)

⁷⁸ Burel F, Feldman A, Bunel C. Hydrogenated hydroxyl-functionalized polyisoprene (H-HTPI) and isocyanurate of isophorone diisocyanate (I-IPDI): reaction kinetics study using FTIR spectroscopy.

⁷⁹ Durrieu V, Gandini A, Naccour Belgacem M, Blayo A, Eisele' G, Putaux J. Preparation of Aqueous Anionic Poly-(urethane-urea) Dispersions: Influence of the Nature and Proportion of the Urethane Groups on the Dispersion and Polymer Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 94, 700–710 (2004)

⁸⁰ Pardini OR, Amalvy JI. FTIR, ¹H-NMR spectra, and thermal characterization of water-based polyurethane/acrylic hybrids *J Appl Polym Sci* 2008; 107: 1207-1214.

⁸¹ Wei Y, Luo Y, Li B, Li B. Water-soluble UV curable urethane methyl acrylate coating: preparation and properties. *Journal of Zhejiang University SCIENCE* 2004 5 (8): 906-911.

⁸² Hatada K, Ute K, Oka K, Pappas S. Unambiguous ¹³C-NMR assignments for isocyanate carbons of isophorone diisocyanate and reactivity of isocyanate groups in Z- and E- Stereoisomers. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol 28, 3019-3027 (1990)

⁸³ Moszner N, Fischer U, Angermann J, Rheinberger V. A partially aromatic urethane dimethacrylate as a new substitute for Bis-GMA in restorative composites. *Dental Materials* 24 (2008) 694-699.

⁸⁴ Kim J, Suh K. Síntesis of poly(ethylene glycol)-modified urethane acrylates and their soap-free emulsification. *Macromol. Chem Phys* 197, 2429-2436 (1996)

^{lxxxv} González I, Asua JM, Leiza JR. The role of methyl methacrylate on branching and gel formation in the emulsion copolymerization of BA/MMA. *Polymer*, 2007; 48: 2542-2547.

^{lxxxvi} Kaminski A, Urban M. Interfacial Studies of Crosslinked Urethanes: Part II. The Effect of Humidity on Waterborne Polyurethanes; A Spectroscopy Study. Vol 69, No 873, October 1997.

- ^{lxxxvii} Turi EA. Thermal Characterization of Polymeric Materials, 2nd ed; Academic Press: San Diego, 1997
- ^{lxxxviii} Bhattacharyya B. Physical and chemical crosslinking of polyurethane. en handbook of polymer science and technology science and technology, Vol 2, NP Cheremisinoff, Editor, Marcel Dekker, Inc., New York, 1989.
- ^{lxxxix} Król P. Progress in Material Science 52 (2007) 915.
- ^{xc} Heijkants RGJC, van Calck RV, van Tienen TG, de Groot JH, Buma P, Pennings AJ, Veth RPH, Schouten AJ. Biomaterials 26 (2005) 4219.
- ^{xcⁱ} Mondal S, Hu JL. J Memb Sci 274 (2006) 219.
- ^{xcⁱⁱ} Koberstein JT, Galambos AF. Macromolecules 25 (1992) 5618.
- ^{xcⁱⁱⁱ} Jeong HM, Lee SY, Kim BK. J Mat Sci 35 (2000) 1579.
- ^{xc^{iv}} Camberlin Y, Pascault JP, Letoffé M, Claudy P. J Polym Sci: Polym. Chem. Ed. 20 (1982) 1445.
- ^{xc^v} Wang F. Polydimethylsiloxane Modification of Segmented Thermoplastic Polyurethanes and polyureas. Dissertation Submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry. April 13, 1998. Blacksburg, Virginia
- ^{xc^{vi}} Yu TL, Lin TL, Tsai YM, Liu WJ. Morphology of polyurethanes with triol monomer crosslinked on hard segments. Journal of Applied Polymer Science: Part B: Polymer Physics. Vol 37. 2673-2681 (1999)
- ^{xc^{vii}} Yu H, Peng J, Zhai M, Li J, Wei G, Qiao J. Synthesis and characterization of poly (n-butyl acrylate)-poly (methyl methacrylate) latex interpenetrating polymer networks by radiation-induced seeded emulsion polymerization Radiation Physics and Chemistry, 2007; 76: 1746–1750
- ^{xc^{viii}} Meseguer Dueñas JM, Torres Escuriola D, Gallego Ferrer G, Monleón Pradas M, Gómez Ribelles JL, Pissis P, Kyritsis A. Miscibility of Poly(butyl acrylate)-Poly(butyl methacrylate) Sequential Interpenetrating Polymer Networks. Macromolecules, 2001; 34: 5525-5534
- ^{xc^{ix}} Heijkants RGJC, van Calck RV, van Tienen TG, de Groot JH, Buma P, Pennings AJ, Veth RPH, Schouten AJ. Uncatalyzed synthesis, thermal and mechanical properties of polyurethanes based on poly(ϵ -caprolactone) and 1,4-butane diisocyanate with uniform hard segment.
- ^c Baek SH, Kim BS, Kim BK. Hydrogels based on polyurethane–polyacrylic acid multiblock copolymers via macroiniferter technique. Prog in Org Coat. 2004; 49: 353–357.
- ^{cⁱ} Król P, Król B, Pikus S, Skrzypiec K. Study on the synthesis and on supermolecular structures of a water-dilutable urethane-acrylic copolymer applicable as a binder for powdered Al₂O₃. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2005; 259: 35–44.
- ^{cⁱⁱ} Staicu T, Micutz M, Leca M. Electrostatically and electrosterically stabilized latices of acrylic copolymers used as pressure-sensitive adhesives. Progress in Organic Coatings, 2005; 53:56–62.
- ^{cⁱⁱⁱ} Bolze J, Ballauff M, Rische T, Rudhardt D, Meixner J. In situ Structural Characterization of Semi-Crystalline Polymer Latex Particles by Small-Angle X-Ray Scattering. Macromol Chem Phys, 2004, 205: 165-172.
- ^{c^{iv}} Lee H, Wang YK, Hsu, SL. "Spectroscopy analysis of phase separation behaviour of model polyurethane". Macromolecules (1987): 20: 2089-2095.

-
- ^{cv} Kumar H, Siddaramaiah, Somashekar R, Mahesh SS. Microcrystalline parameters of polyurethane/polymethyl methacrylate semi interpenetrating polymer networks by WAXS. *Materials Science and Engineering A*. 2007; 447: 58-64.
- ^{cvi} Lin Jiang. *Journal of Nanomaterials* Volume 2006, Article ID 14906, Pages 1-10
- ^{cvi} Stefan Oprea *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 105, 2509-2515 (2007)
- ^{cvi} Vega-Baudrit J, Navarro-Bañón V, Vázquez P, Martín-Martínez JM. "Addition of nanosilicas with different silanol content to thermoplastic polyurethane adhesives". *International Journal of Adhesion & Adhesives* (2006); 26: 378-387.
- ^{cvi} Chen S., Sui J., Chen L., Pojman J.A. Polyurethane-Nanosilica Hybrid Nanocomposites Synthesized by Frontal Polymerization". *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 43 (2005) 1670.
- ^{cvi} Yu H, Yuan Q, Wang D, Zhao Y. "Preparation of an Ultraviolet-Curable Water-Borne Poly(urethane acrylate)/Silica Dispersion and Properties of Its Hybrid Film". *Journal of Applied Polymer Science* (2004); 94: 1347-1352.
- ^{cvi} Vega-Baudrit J, Sibaja-Ballesteros M, Martín-Martínez JM, Vázquez P. Síntesis y caracterización de nanosilicas funcionalizadas injertadas con 3-aminopropil trietoxisilano para ser utilizadas en adhesivos de poliuretano". *Revista Iberoamericana de Polímeros* (2007); 8:138-162.
- ^{cvi} Pellice SA. Desarrollo y aplicaciones de materiales híbridos orgánico-inorgánicos basados en trialcóxidos y tetraalcóxidos silanos. Tesis Doctoral. Universidad Nacional de Mar del Plata. Facultad de Ingeniería. Agosto de 2005.
- ^{cvi} Xiang XJ, Qian JW, Yang WY, Fang MH, Qian XQ. "Synthesis and properties of Nanosilica-Reinforced Polyurethane for Grouting". *Journal of Applied Polymer Science*. (2006); 100: 4333-4337
- ^{cvi} Lai SM, Liu SD. "Properties and Preparation of Thermoplastic Polyurethane/Silica Hybrids Using a Modified Sol-Gel Process". *Polym Eng Sci.* (2007); 47:77-86.
- ^{cvi} Jeon HT, Jang MK, Kima BK, Kimb KH. "Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane-silica hybrids using sol-gel process". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2007); 302:559-567.
- ^{cvi} Chen X, Wu L, Zhou S, You B. "In situ polymerization and characterization of polyester-based polyurethane/nano-silica composites". *Polym Int* (2003); 52:993-998.
- ^{cvi} Chen Y, Zhou S, Yang H, Wu L. Structure and Properties of Polyurethane/Nanosilica Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, (2005); 95: 1032-1039.
- ^{cvi} Chen Y, Zhou S, Yang H, Gu H, Wu L. "Preparation and characterization of nanocomposite polyurethane". *Journal of Colloid and Interface Science* (2004); 279:370-378.
- ^{cvi} Morikawa A, Iyoku Y, Kakimoto M. *Polym J* (1992); 24:107.
- ^{cvi} Schaefer DW and Ryan S. "How Nano Are Nanocomposites?". *Justice Macromolecules* (2007); 40 (24)
- ^{cvi} Alexandre M, Dubois P. "Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials". *Materials Science and Engineering* (2000); 28: 1-63.
- ^{cvi} Xu J.W., Bulter L, Gilson D. Vibrational Spectroscopic Investigation of 2-Hydroxyethyl Methacrylate (HEMA) and Poly-2-hydroxyethylmethacrylate (P-HEMA).
- ^{cvi} Zhu J., Ren Z., Zhang G., Guo X., Ma D. Comparative study of the H-bond and FTIR spectra between 2,2-hydroxymethyl propionic acid and 2,2-hydroxymethyl butanoic acid. *Spectrochimica Acta Part A* 63 (2006) 449-453



Brown RA, Coogan RG, Fortier DG, Reeve MS, Rega JD. Comparing and contrasting the properties of urethane/acrylic hybrids with those of corresponding blends of urethane dispersions and acrylic emulsions. Progress in Organic Coatings, 2005; 52: 73-84.

DONACION.....
A.....
Fecha *23.04.2010*
Inv. E..... Inv..... *58965*