



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**ESTUDIO MECÁNICO Y TÉRMICO DE UN POLIURETANO DE CADENA LINEAL OBTENIDO
CON POLITETRAMETILENGLICOL COMO SEGMENTO BLANDO**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

QCO. WILLIAM TORRES DELGADO



TUTOR: Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez
AÑO: 2009



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

- ✓ *Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico brindado, mediante la beca con número de registro 211325, para la consecución de los objetivos de la maestría en ciencias químicas.*

- ✓ *Al PAPIIT por el apoyo económico al proyecto "Desarrollo de materiales elastoméricos", proyecto N°IN111407.*

- ✓ *Al personal del Posgrado de Ciencias Químicas y del Servicio de Asuntos Escolares de la Facultad de Química por la excelente atención brindada durante toda la maestría.*

- ✓ *A la Dra. Mima Rosa Estrada Yáñez por su dirección y apoyo en la elaboración de este trabajo experimental.*

- ✓ *Al Instituto de Investigaciones en Materiales por las facilidades prestadas para la realización del trabajo de investigación, y especialmente a los técnicos Esteban Fregoso Israel, Ernesto Sánchez Colín, Gerardo Cedillo Valverde, Miguel Ángel Canseco Martínez y Salvador López Morales.*

- ✓ *Al Dr. Humberto Vázquez Torres por su colaboración para que las medidas de DMTA fueran posibles.*

- ✓ *A mi familia por su apoyo incondicional y sacrificio de su tiempo y amor en pro de mis objetivos. Gracias a Niko, Beto y Rupe.*

El presente trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Síntesis y Química de Materiales en el Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, bajo la dirección de la Dra. Mirna Rosa Estrada Yáñez.

El presente trabajo se presentó en los siguientes eventos:

Primer encuentro académico, QuimiUNAM 2009, UNAM, México

*International Conference on Polymers and Advanced Materials, POLYMAT
2009, Huatulco, México*

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN

LISTA DE ABREVIATURAS

LISTA DE TABLAS

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1- INTRODUCCIÓN	8
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	8
1.2 CAUSAS DEL SÍNDROME DE VIBRACIONES MANO-BRAZO	8
1.3 NORMAS OFICIALES E INTERNACIONALES	10
1.4 HIPÓTESIS	11
1.5 OBJETIVOS	12
CAPÍTULO 2- ANTECEDENTES	13
2.1 POLÍMEROS ANTIVIBRACIÓN	13
2.2 MECANISMO DE ANTIVIBRACIÓN EN POLÍMEROS	14
2.3 PARÁMETROS QUE INDICAN EL GRADO DE AV DE UN POLÍMERO	14
2.4 ¿CÓMO CREAR POLÍMEROS ANTIVIBRACIÓN?	17
2.4.1 Uso de rellenos y mezclas	18
2.4.2 Formación de copolímeros	20
2.4.3 Formación de redes interpenetrantes (RIP)	21
2.5 POLÍMEROS ELASTOMÉRICOS TERMOPLÁSTICOS	22
2.5.1 Factores que influyen las propiedades de los ETP	24
2.5.2 Polioles	26
2.5.3 Isocianatos	27
2.5.4 Agentes extensores de cadena	27
2.5.5 Condiciones de reacción	28
CAPÍTULO 3- PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1 MATERIALES Y REACTIVOS	33
3.2 FABRICACIÓN DEL MATERIAL POLIMÉRICO	33
3.2.1 Ensayos preliminares	33
3.2.2 Metodología	34
3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	43
CAPÍTULO 4- RESULTADOS	46
4.1 PROPIEDADES MECÁNICAS Y PESO MOLECULAR	46
4.2 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL MATERIAL	50
4.3 ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DEL MATERIAL POR IR Y RMN	58
CAPÍTULO 5- CONCLUSIONES	64

RECOMENDACIONES

ANEXOS

REFERENCIAS

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo fue el de desarrollar un material polimérico viscoelástico con características amortiguadoras de vibración, ya que el uso y la exposición frecuente de trabajadores a herramientas que vibran producen a largo plazo problemas de salud ocupacional, que pueden ser prevenidos y evitados por materiales de uso personal tales como guantes amortiguantes de vibración (guanteletas). Comercialmente, los materiales de que están hechos las guanteletas son generalmente polímeros blandos con propiedades viscoelásticas.

Se llevó a cabo la síntesis en solución de dimetilacetamida de un poliuretano termoplástico de cadena lineal por el método de dos pasos ó formación de prepolímero. Los reactivos usados fueron un macrodiol, politetrametilenglicol (PTMG, PM: 2900), un isocianato aromático, 4,4'-metileno-bis(fenilisocianato) (MDI) y un extensor de cadena, 1,4-butanodiol (BD). El poliuretano sintetizado se sometió a un proceso de secado y solidificación para obtener materiales sólidos, los cuales se sometieron a pruebas mecánicas (tensión, compresión y DMTA), térmicas (DSC y TGA) y análisis espectroscópicos (IR y RMN) para su caracterización.

Se determinó la presencia del grupo uretano y la formación de puentes de hidrógeno intermoleculares entre las cadenas lineales de poliuretano. El material sintetizado usando 1 mol de PTMG, 3 mol de MDI y 2 mol de BD es el que presenta los módulos de Young y coeficientes de rigidez más bajos, lo cual indica una menor rigidez y mayor elasticidad del material. Comparativamente es el material con una mejor disposición para amortiguar la vibración, sin embargo, no se observó una separación de fases (segmentos duros y blandos), la cual es importante para lograr mejores propiedades amortiguantes. El material con mayor resistencia máxima a la tensión y mayor deformación antes de su rompimiento corresponde al poliuretano 83% P/P de contenido de segmento blando con valores de 14,9 MPa y 1.547% respectivamente, lo que lo hace ser el material con mayor tenacidad que los otros sintetizados. El material con referencia PU-76%P/P presenta las mejores condiciones estequiométricas para formar un material amortiguador de vibraciones.

El fenómeno de cristalización se pudo observar en los segmentos blandos de los diferentes materiales sintetizados. Este fenómeno afectó la movilidad de las cadenas y, por ende, las propiedades de amortiguamiento.

LISTA DE ABREVIATURAS

PU	Poliuretano
AV	Antivibración
SVMB	Síndrome de vibraciones mano-brazo
POE	Paciente ocupacionalmente expuesto
TR	Factor de transmisión ó transmisibilidad
M_n	Peso molecular promedio en número
PM	Peso molecular
RMN	Resonancia magnética nuclear
IR	Infrarrojo
RIP	Red interpenetrante
PEMA	Poli(etilmetacrilato)
PVC	Policloruro de vinilo
CPE	Polietileno clorado
ENR	Hule natural epoxidado (de las siglas en inglés)
PTMG	Politetrametilenglicol, peso molecular 2900
MDI	4,4'-metilenbis(fenilisocianato)
TDI	Mezcla 80:20 de 2,4 y 2,6-toluendiisocianato
BD	1,4-butanodiol
DMA	N,N-dimetilacetamida
NMP	1-metil-2-pirrolidinona
TGA	Análisis termogravimétrico (de las siglas en inglés)
DMTA	Análisis térmico mecánico-dinámico (de las siglas en inglés)
LS	Dispersión de luz (de las siglas en inglés)
ETP	Elastómero termoplástico
TPU	Poliuretano termoplástico elastomérico (de las siglas en inglés)

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.3.1. Límites máximos de exposición a las vibraciones en manos	10
Tabla 1.3.2. Definición del TR que deben cumplir los guantes AV de acuerdo a la frecuencia según la Norma ISO 10819	11
Tabla 3.1.1. Reactivos usados y su función	33
Tabla 3.2.2.1. Síntesis de PU con diferentes grados de segmento blando y duro	36
Tabla 3.3.1. Técnicas de caracterización usadas en el trabajo	43
Tabla 4.1.1. Resultado de pruebas mecánicas y peso molecular	46
Tabla 4.2.1. Resultados de TGA, estabilidad térmica del material al perder peso	51
Tabla 4.3.1. Análisis de las bandas de IR presentes en los diferentes materiales de PU	59

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.2.1. Factores de riesgo a la exposición a vibraciones	9
Figura 2.1.1. Productos comerciales con características AV. a) Impacto™, b) Air Bubble™, c) Vibra Plus, Gelfôm®.	13
Figura 2.3.1. Parámetros e indicaciones de la mejor tendencia que lleva a que un material sea buen amortiguador de la Vibración	15
Figura 2.3.2. Características de una curva dada por análisis de DMTA	16
Figura 2.5.1. Copolímero en bloque de un poliuretano	23
Figura 2.5.1.1. Reacción de formación de uretano	25
Figura 2.5.2.1. Estructuras de poliols usados en la fabricación de PU	26
Figura 2.5.3.1. Estructuras de isocianatos usados en la fabricación de PU	27
Figura 2.5.4. Estructuras de extensores de cadena usados en la fabricación de PU	28
Figura 2.5.5.1. Reacción de agua con el grupo isocianato	29
Figura 2.5.5.2. Reacciones secundarias en la formación de PU	30
Figura 2.5.5.3. Esquema general de la síntesis de un TPU	31
Figura 3.2.1. Esquema general de fabricación del material con base en poliuretano	33
Figura 3.2.2.1. Montaje experimental para la síntesis de PU	34
Figura 3.2.2.2. Perfil de temperatura vs. tiempo de reacción	35
Figura 3.2.3. Forma final del material de poliuretano curado	42

	Pág.
Figura 4.1.1. Curvas representativas de los ensayos de tensión realizados a los materiales a diferentes concentraciones de segmento blando	47
Figura 4.1.2. Tendencias de las propiedades mecánicas de los diferentes PU fabricados respecto al % de segmento blando en su estructura	48
Figura 4.1.3. Tendencias del módulo de Young y el coeficiente de rigidez medido en modo de compresión a diferentes concentraciones de segmento blando	49
Figura 4.2.1. Análisis de TGA del PU a diferentes concentraciones de segmento blando	50
Figura 4.2.2. Puentes de hidrógeno más estables entre segmentos duros reportados en PUs ⁴²	52
Figura 4.2.3. Análisis de TGA del PU: derivada del % en pérdida de peso vs la temperatura de descomposición	52
Figura 4.2.4. Análisis de DSC del PU a diferentes concentraciones de segmento blando	54
Figura 4.2.5. Análisis DMTA de PU-83% y 76%P/P de segmento blando	55
Figura 4.2.6. Análisis DMTA de PU-70% y 60%P/P de segmento blando	56
Figura 4.2.7. Valores máximos de Tan δ y desviación estándar de PU a diferentes concentraciones de segmentos Blandos	57
Figura 4.3.1. Espectros de IR del PU a 92% P/P, 83% P/P y 76% P/P en concentración del segmento blando	60
Figura 4.3.2. Espectros de IR del PU a 70% P/P, 60% P/P y 49% P/P en concentración del segmento blando	61
Figura 4.3.3. Espectro de ¹ H - RMN del PU a 83% P/P en concentración del segmento blando	62
Figura 4.3.4. Espectro de ¹³ C - RMN del PU a 83% P/P en concentración del segmento blando	63

ANEXOS

- Figura A.1.** Ensayos de Tensión de 3 tipos de PU: 83, 76 y 70% P/P de segmento blando
- Figura A.2.** Ensayos de Tensión de 2 tipos de PU: 60, y 49% P/P de segmento blando
- Figura A.3.** Ensayos de Compresión de 3 tipos de PU: 92, 83 y 76% P/P de segmento blando
- Figura A.4.** Ensayos de Compresión de 3 tipos de PU: 70, 60 y 49% P/P de segmento blando
- Figura A.5.** Espectros de ^1H - RMN de PU-92% y 83% P/P en concentración de segmento blando
- Figura A.6.** Espectros de ^1H - RMN de PU-76% y 70% P/P en concentración de segmento blando
- Figura A.7.** Espectros de ^1H - RMN de PU-60% y 49% P/P en concentración de segmento blando
- Figura A.8.** Espectros de ^{13}C - RMN de PU-92% y 83% P/P en concentración de segmento blando
- Figura A.9.** Espectros de ^{13}C - RMN de PU-76% y 70% P/P en concentración de segmento blando
- Figura A.10.** Espectros de ^{13}C - RMN de PU-60% y 49% P/P en concentración de segmento blando

CAPÍTULO 1- INTRODUCCIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Existe un problema de salud para las personas que laboran bajo condiciones en las cuales sus extremidades se ven expuestas a vibraciones y especialmente aquéllas en las extremidades superiores¹. Debido a estas vibraciones y a su exposición durante largos periodos de tiempo se presentan lesiones y lo que se denomina: "Síndrome de vibraciones mano-brazo, SVMB".

Esta es una enfermedad crónica progresiva de origen ocupacional que ocurre después de un uso prolongado de herramientas que vibran y que son sostenidas por la mano². Bajo este síndrome están asociados varios síntomas, tales como trastornos vasculares, neurológicos periféricos, de los huesos y articulaciones, musculares y del sistema nervioso central¹.

Una de las formas de prevenir estos problemas es utilizar equipo de protección personal antivibración (AV) para las manos.

En el presente trabajo se sintetizaron materiales con ciertas características AV, específicamente poliuretanos termoplásticos que ayudarían a remediar y mitigar estos problemas.

1.2 CAUSAS DEL SÍNDROME DE VIBRACIONES MANO-BRAZO

Las vibraciones en extremidades superiores se definen³ como el fenómeno físico que se manifiesta por la transmisión de energía mecánica por vía sólida, en el intervalo de frecuencias desde 8 hasta 1600 Hz, a las extremidades superiores del POE (paciente ocupacionalmente expuesto)

La relación entre exposición a vibraciones transmitidas a las manos y los efectos adversos para la salud dista de ser sencilla. Son muchos los factores que influyen el riesgo potencial a la salud de las vibraciones; un pequeño resumen de estos se encuentran en la figura 1.2.1.

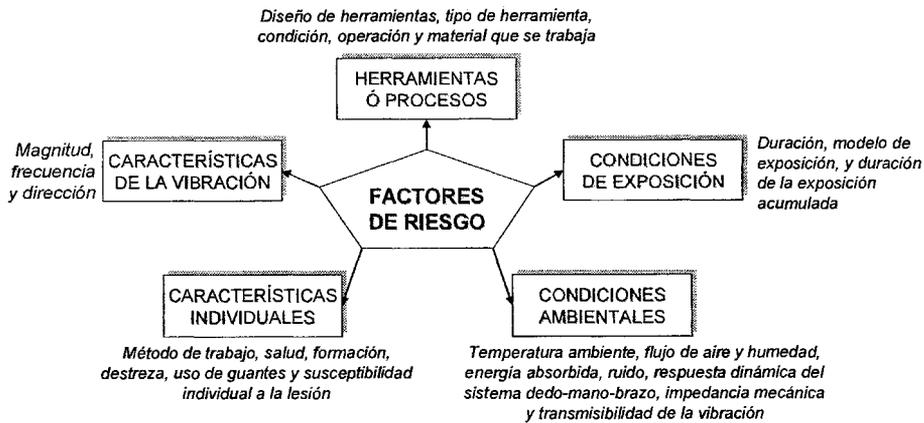


Figura 1.2.1. Factores de riesgo a la exposición a vibraciones.

Uno de los factores importantes mencionados en la figura 1.2.1. y que se puede reducir es aquel relacionado con equipos de protección personal y especialmente el uso de guantes con características antivibratorias ó amortiguantes de la vibración.

Comportamiento mecánico de las extremidades:

Con el fin de saber qué características especiales debe cumplir un guante antivibración es necesario conocer primero el comportamiento mecánico de las extremidades superiores a las vibraciones y específicamente la impedancia y transmisibilidad de las vibraciones sobre las extremidades.

La impedancia, definida como la resistencia a vibrar, es mucho menor en los dedos que en la palma de la mano, en general, a mayores niveles de vibración y a mayores presiones de agarre de la mano, mayor impedancia.

La transmisibilidad indica qué fracción de la vibración se transmite. Se ha demostrado que las vibraciones de baja frecuencia (< 50Hz) se transmiten con poca atenuación a lo largo de la mano y el antebrazo. A mayores frecuencias (> 50Hz), la transmisión de vibraciones disminuye progresivamente a medida que aumenta la frecuencia, y por encima de 150 a 200 Hz la mayor parte de la energía de vibración se disipa en los tejidos de la mano y los dedos³.

De acuerdo a lo anterior, se deduce que, en la región de alta frecuencia, las vibraciones pueden ser responsables de daños a las estructuras blandas de los dedos y las manos, mientras que las vibraciones de baja frecuencia y gran amplitud podrían estar relacionadas con lesiones de muñeca, codo y hombro. De manera general, los resultados experimentales indican que la sensibilidad humana a la vibración disminuye a medida que aumenta la frecuencia.

Las conclusiones anteriores son importantes porque permiten caracterizar y valorar los guantes antivibración, ya que precisamente es la transmisibilidad la que da la pauta para saber si un guante AV es adecuado ó no para el trabajo que se realiza.

1.3 NORMAS OFICIALES E INTERNACIONALES

Existen normas que reglamentan la exposición a vibraciones transmitidas a las manos y la mayoría de ellas están basadas en la Norma Internacional 5349 (ISO 1986)⁴.

En la Norma Oficial Mexicana 024 de la Secretaría del Trabajo y Prevención Social³ se define la vibración, sus características y elementos a tener en cuenta (tiempo de exposición, frecuencia de la vibración y aceleración) en el momento de estudiarlas respecto a las consecuencias en las extremidades. Dicha norma establece los valores máximos permitidos de aceleración ponderada de acuerdo al tiempo de exposición diaria a las vibraciones (ver Tabla 1.3.1.).

Tabla 1.3.1. Límites máximos de exposición a las vibraciones en manos.

Tiempo, hrs ¹	Aceleraciones ponderadas ² , a_{K} , m/s^2
De 4 a 8	hasta 4
De 2 a 4	hasta 6
De 1 a 2	hasta 8
Menor de 1	hasta 12

¹ Tiempo total de exposición diaria a vibraciones

² Valores cuadráticos medios dominantes de la componente de las aceleraciones de frecuencia ponderada que no deben excederse

En cuanto a normas internacionales en lo que concierne a los guantes de protección personal, la Norma ISO 10819: 1996(E)⁵ (y su correspondiente norma Americana, ANSI S3.40-2002) para vibraciones y choques de origen mecánico sobre brazos y manos, establece el método de medición y evaluación del factor de transmisión ó transmisibilidad (TR) de las vibraciones a través de un guante sobre la palma de la mano (ver Tabla 1.3.2.).

La norma establece que para herramientas que produzcan vibraciones en el rango de frecuencias de 31,5Hz hasta 200Hz, se debería usar un guante cuyo factor de transmisión sea menor a 1 y para frecuencias altas (200-1250Hz) menor a 0,6.

Tabla 1.3.2. Definición del TR que deben cumplir los guantes AV de acuerdo a la frecuencia según la Norma ISO 10819.

Frecuencia	Factor de Transmisión, TR
Media: 31,5-200 Hz	< 1
Altas: 200-1250 Hz	< 0,6

TR es adimensional

Valores de transmisibilidad mayores a 1 indican que el guante amplifica la vibración. Valores menores a 1 indican que el guante atenúa la vibración⁵.

Los guantes AV más efectivos son aquellos que pueden amortiguar y atenuar frecuencias de vibración en todo el espectro y presenten valores de transmisibilidad bajos².

1.4 HIPÓTESIS

Un material comercial, usado en guantes para amortiguar los choques y las vibraciones, tiene propiedades físicas fácilmente observables, tales como la blandura y elasticidad. En términos de variables, estas propiedades pueden ser medibles a través de ensayos de dureza y de pruebas mecánicas como de tensión y compresión. El estudio del material comercial⁶ demostró que es un material polimérico viscoelástico y que está formado por enlaces uretano.

Por lo tanto, se plantea que la formación de un material polimérico, específicamente un poliuretano no espumado (con buenas propiedades elásticas, que sea blando, con módulo de Young y coeficiente de rigidez bajos y con valores de factor de amortiguamiento altos) puede ser un buen material amortiguador de vibraciones.

Para lograr dichas propiedades, se plantea la síntesis de un poliuretano, formado a partir de un macrodiol de alto peso molecular (politetrametilenglicol, PM: 2900), un diisocianato aromático y un extensor de cadena. El macrodiol debe ser de alto peso molecular, ya que su función dentro del polímero es la de impartir flexibilidad al material. Esta propiedad aumenta cuando el macrodiol es de cadena más larga.

1.5 OBJETIVOS

El objetivo general del proyecto fue:

- ◆ *Desarrollar un material polimérico viscoelástico con características antivibratorias.*

Los objetivos específicos fueron:

- *Determinar las condiciones experimentales para sintetizar un poliuretano de cadena lineal a través de la polimerización por pasos, usando un diol de alto peso molecular, un diisocianato y un extensor de cadena.*
- *Hallar las mejores condiciones experimentales para formar un material sólido, flexible y viscoelástico a partir del poliuretano sintetizado.*
- *Evaluar el grado de amortiguamiento del material polimérico sólido a través de la medición de sus propiedades mecánicas y mecánico-dinámicas.*
- *Determinar la mejor proporción de componentes químicos que permitan obtener valores altos del factor de amortiguamiento, $Tan\delta$.*

CAPÍTULO 2- ANTECEDENTES

2.1 POLÍMEROS ANTIVIBRACIÓN

Como se mencionó anteriormente una de las formas para amortiguar la vibración es utilizar guantes de protección personal con características antivibratorias. Dichas características las brinda un material que está entre la fuente de la vibración y la mano.

Existen comercialmente guantes que poseen dichos materiales en el interior. Marcas tales como: Impacto™ (Canadá), Ergoair™ (EU), Air Bubble™ y Gelfom^R ofrecen guantes AV, los cuales son una combinación inteligente de poliuretanos termoplásticos y diseños novedosos tales como la presencia de burbujas de aire.

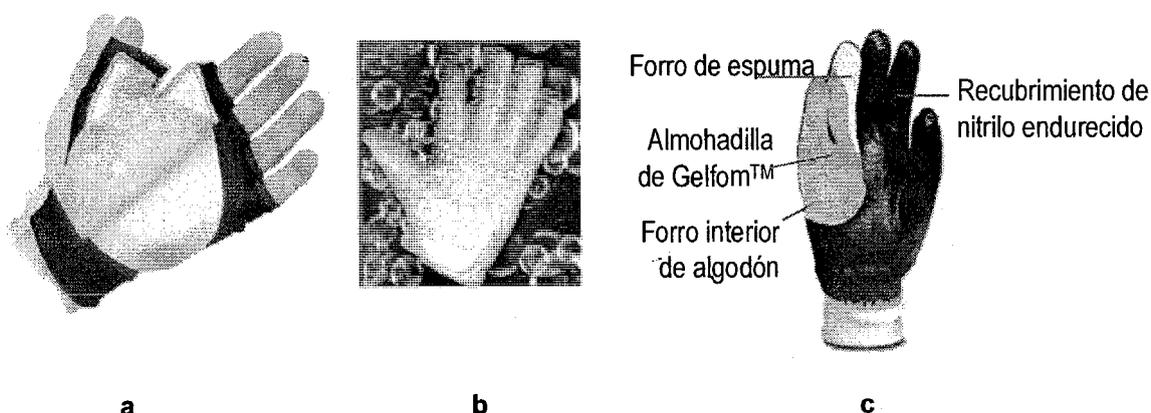


Figura 2.1.1. Productos comerciales con características AV. a) Impacto™, b) Air Bubble™, c) Vibra Plus, Gelfom^R.

De lo anterior se deduce que la presencia de polímeros con características físicas y químicas especiales son importantes para lograr amortiguar los choques y las vibraciones.

Recientemente, en el Laboratorio de Química de Materiales L-008E del Instituto de Investigaciones en Materiales se analizó por métodos calorimétricos y espectroscópicos (RMN e IR) el material usado como antivibración en una guanteleta de la marca Gelfom^R 6.

Su principal conclusión es que el material está hecho de un poliuretano elastomérico con una T_g igual a -49°C y que presenta un comportamiento viscoelástico, el cual se evidencia por las curvas de histéresis de esfuerzo vs. deformación.

2.2 MECANISMO DE ANTIVIBRACIÓN EN POLÍMEROS

El mecanismo por el cual los polímeros pueden amortiguar las vibraciones ó choques está basado en características estructurales y químicas que le permiten absorber parte de la energía mecánica de la vibración y disiparla como energía calorífica por todo el material⁷, lo cual se logra a través de la fricción entre sus diferentes componentes, como por ejemplo relleno-polímero y/o polímero-polímero⁸. Se comprende entonces, cuán importante es la movilidad de las cadenas poliméricas; fenómeno que es máximo cuando el polímero alcanza la temperatura de transición vítrea (T_g).

Por lo tanto, cuando el polímero se deforma, como resultado de la vibración, y se mueve se libera energía calorífica dentro del material. El movimiento del polímero se favorece cuando las cadenas lineales largas del polímero interactúan a través de enlaces débiles, como puentes de hidrógeno e interacciones de van der Waals. Además, si el polímero es un elastómero (T_g menor que la temperatura ambiente) se comportará elásticamente y será blando, características que ayudan a absorber energía.

Por lo tanto, la síntesis de polímeros AV debe estar dirigida idealmente hacia la consecución de cadenas lineales largas de polímero, interacciones débiles entre ellas y, además, que el polímero se comporte elastoméricamente, es decir, con características de resiliencia.

2.3 PARÁMETROS QUE INDICAN EL GRADO DE AV DE UN POLÍMERO

Los polímeros antivibración se caracterizan a través de la medida de ciertos parámetros, los cuales en conjunto, nos permiten decidir y comparar la efectividad de diferentes materiales para amortiguar las vibraciones ó los choques.

Los parámetros son: el módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E''), el factor de amortiguamiento ($\text{Tan}\delta$) y la relación dinámica (R).

En la figura 2.3.1. se observa cuál debe ser la tendencia de cada una de estos parámetros con el fin de lograr buenos materiales amortiguadores de vibración.

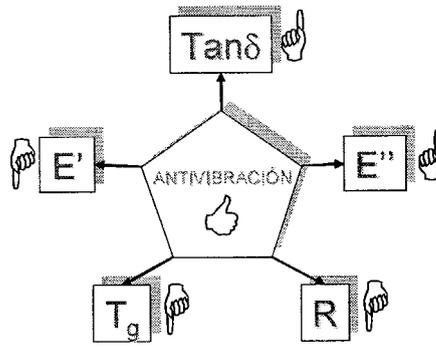


Figura 2.3.1. Parámetros e indicaciones de la mejor tendencia que lleva a que un material sea buen amortiguador de la vibración.

► Módulo de almacenamiento, E' :

También llamado módulo elástico. Da una indicación de cuán rígido es el material⁹ y representa el componente elástico del material¹⁰, es decir, cuánta energía almacena el polímero.

► Módulo de pérdida, E'' :

También llamado módulo viscoso. Es proporcional a la cantidad de energía que el material ha disipado como calor⁹. Representa el componente viscoso del material¹⁰.

► Factor de amortiguamiento ó de pérdida, $Tan\delta$: $Tan\delta = \frac{E''}{E'}$

El valor de su intensidad refleja la magnitud de la movilidad de los segmentos de cadena macromoleculares a determinada temperatura^{9,11}.

Los tres parámetros anteriores se miden a través de análisis térmicos mecánico-dinámicos (DMTA). La técnica consiste en someter el material a cargas constantes cíclicas a una determinada frecuencia y deformación a medida que la temperatura del análisis cambia.

► Relación dinámica, R : $R = |k^*|/k_s = \sqrt{(E')^2 + (E'')^2}/k_s$

R se calcula a partir del módulo de resiliencia absoluto ($|k^*|$) y del coeficiente de rigidez a la compresión (k_s). El módulo de resiliencia absoluto se calcula a partir de los datos de E'' y E' hallados por DMTA a una temperatura dada. El coeficiente de rigidez

a la compresión, k_s , se determina a través de una prueba mecánica de compresión en la cual k_s es la pendiente de una gráfica de fuerza de compresión vs. desplazamiento por compresión.

A valores más bajos de R los materiales vibran más (son más rígidos)¹². Para materiales amortiguadores se necesitarían valores de R grandes.

► Temperatura de transición vítrea, T_g :

La T_g es otro parámetro importante para las propiedades de amortiguamiento⁷.

Se puede hallar indicando la temperatura a la cual el valor del pico, en una gráfica de $\text{Tan}\delta$ vs. temperatura (ver figura 2.3.2.), es máximo en el análisis de DMTA. También se puede determinar a través del análisis por calorimetría diferencial de barrido, DSC ó por análisis térmico mecánico, MTA.

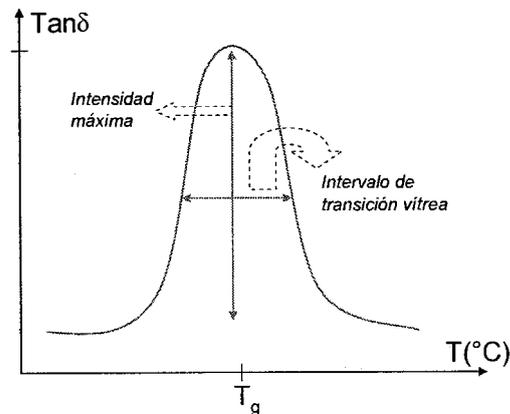


Figura 2.3.2. Características de una curva dada por análisis de DMTA.

Los polímeros con T_g 's cada vez más bajas y con intervalos de transición vítrea más anchas (ver figura 2.3.2.) son los indicados para una mejor disipación de energía a temperatura ambiente¹³. El aumento del ancho de la transición vítrea o su desplazamiento a temperaturas más bajas se puede lograr mediante el mezclado con diferentes aditivos, por la formación de injertos, copolimerización y por la formación de redes interpenetrantes (RIP)^{7,14,15}.

El valor de la $\text{Tan}\delta$ involucra el comportamiento viscoelástico que estamos buscando en el material AV porque de acuerdo a su definición, la E'' representa el componente viscoso y la E' representa el componente elástico del material. Para obtener buenos materiales amortiguadores de la vibración se deben tener factores de amortiguamiento altos (ver tendencias de las variables en la figura 2.3.1.), es decir, que la componente

viscosa del material sea grande (E'') y que el material sea blando y se comporte elásticamente (valores de E' bajos).

Cuando un polímero se deforma en la zona elástica, éste absorbe energía en virtud de que se le adiciona energía para deformarlo. Una vez liberada la tensión, el polímero regresa a su forma original liberando la energía que había absorbido. Sin embargo, puede ser que esta liberación no sea 100% efectiva, es decir, que parte se disipe en el material como calor y no se devuelva completamente a los alrededores. Este comportamiento es precisamente el que cuantifica el factor de amortiguamiento ($\text{Tan}\delta$). Por otra parte, la $\text{Tan}\delta$, también indica el grado de movilidad de las cadenas lineales en el polímero, ya que, a mayor movilidad, mayor tendencia a disipar calor (mayor E'') a través de dicho movimiento y, por tanto, mayor $\text{Tan}\delta$.

En resumen, se buscará el material con valores altos de la relación dinámica, R , y de factor de amortiguamiento, $\text{Tan}\delta$, ya que los dos evalúan el efecto de antivibración y aislamiento de la vibración^{12,8} respectivamente. Generalmente, los materiales amortiguadores de la vibración para aplicaciones al aire libre, deben poseer valores de $\text{Tan}\delta$ mayores de 0,3.

2.4 ¿CÓMO CREAR POLÍMEROS ANTIVIBRACIÓN?

Existen principalmente tres maneras básicas de lograr un polímero antivibración:

- a) Usando materiales específicos como rellenos en mezclas.
- b) A través de la formación de copolímeros.
- c) La formación de redes interpenetrantes (RIP)⁸.

Por otra parte, investigaciones recientes en polimerización catiónica de aceites naturales^{14,16,17,18,19,20,21} han llevado al desarrollo de ciertos polímeros con características especiales para uso en AV. La polimerización catiónica de aceites vegetales presenta un gran potencial para el desarrollo de materiales AV, los cuales dan valores altos de $\text{Tan}\delta$ y T_g 's cercanas a la temperatura ambiente¹⁶ como se reporta en la respectiva literatura.

2.4.1 Uso de rellenos y mezclas

La influencia de los rellenos (partículas inorgánicas) en sistemas poliméricos respecto a la habilidad de amortiguamiento puede ser explicada por dos posibles factores²²:

1. La disminución del volumen libre, disminuye los valores de amortiguamiento ($Tan\delta$), ya que se limita la movilidad de las cadenas moleculares, generalmente en el caso de polímeros elásticos (por ejemplo en poliuretanos). Este factor también se relaciona con el efecto de dilución de la respuesta viscosa respecto a la respuesta no viscosa del relleno.
2. El otro factor es la fricción interna entre los rellenos y las cadenas poliméricas y entre las mismas partículas de relleno. La fricción aumenta a medida que el movimiento molecular de las cadenas es más grande, de manera que la habilidad de amortiguamiento aumenta.

Los efectos combinados de cada uno de estos factores sobre el amortiguamiento se pueden observar claramente en el comportamiento de una RIP formada por PU/PEMA (poliuretano/poli(etilmetacrilato)) a la cual se le adicionó como relleno sílica (SiO_2 , diámetro promedio de 5nm)²²: cuando se adiciona sílica a una concentración en peso desde 2,5% hasta un 10%, la $Tan\delta$ disminuye en la T_g relativa al PU, y aumenta en la T_g relativa al PEMA.

Otro aspecto importante a tener en cuenta es la forma de la partícula del relleno²³. Se necesita que haya la mayor interacción posible entre la partícula y la matriz polimérica a través de la interfase (superficie de la partícula) para que se disipe la mayor cantidad de energía por medio de la fricción entre ellas. La mayor interacción se logra cuando las partículas tienen la forma de plaquetas ó fibras. Además, las plaquetas poseen una ventaja sobre las fibras y es que ellas presentan mayor anisotropía que las fibras (las fibras tienden a alinearse), por lo tanto, con las plaquetas las propiedades son más uniformes. Ejemplos de materiales inorgánicos en forma de plaquetas tenemos la mica y el grafito. Sin embargo, si se comparan plaquetas y fibras, las fibras poseen una mayor relación área/volumen ó área interfacial y por lo tanto se espera una gran fricción entre las paredes y la matriz polimérica y por ende buenas propiedades de amortiguamiento. Esta es una de las posibles razones de por qué los nanotubos de carbono usados en resinas poliméricas dan buenas propiedades AV²⁴.

Un buen material absorbente de la vibración requiere que el factor de pérdida sea alto sobre un intervalo amplio de temperaturas y frecuencias. Cuando se tienen mezclas de polímeros, si existe una moderada miscibilidad entre ellos, se puede obtener un factor de pérdida alto sobre un amplio intervalo de temperatura. En otras palabras, ni mezclas totalmente miscibles ni completamente inmiscibles son de utilidad para crear materiales absorbentes de vibración^{11,25}.

Se han reportado en la literatura mezclas ternarias de polímeros (PVC: policloruro de vinilo, CPE: polietileno clorado y ENR: hule natural epoxidado), los cuales se estudiaron con diferentes tipos de relleno (arcillas, sílicas, carbón negro, grafito, micas y wollastonita)²⁵. Los resultados en cuanto al mejor tipo de relleno para AV son los esperados; los de tipo de escamas son los mejores (grafito, arcilla y mica) comparados con los granulares y los de tipo aguja. A cualquier composición cualitativa y cuantitativa de relleno, sus respectivos valores de $\text{Tan}\delta$ a 20°C son mayores que la mezcla de polímeros sin relleno.

La mezcla de polímeros es entonces una manera simple y de bajo costo de lograr propiedades sobresalientes que los polímeros individuales no pueden lograr. Como ejemplo, se pueden mencionar los elastómeros termoplásticos preparados a partir de mezclas plástico-hule y la incorporación de los aditivos apropiados. Sin embargo, la adición de rellenos a estas mezclas también puede llevar al detrimento en algunas de sus propiedades (termoplaticidad y capacidad de amortiguamiento). Este efecto se puede observar en la mezcla de nylon-6 y hule de acrilato al adicionarle diferentes tipos de relleno (negro de carbón, sílica y arcilla). A todas las composiciones de relleno, el factor de amortiguamiento fue menor que la composición simple de los dos polímeros²⁶. Otro ejemplo de la disminución de la capacidad de amortiguamiento en mezclas de polímeros al adicionar rellenos se observa en la mezcla hule de butadieno - nitrilo butadieno (BR-NBR) con negro de carbón²⁷. La explicación que se da a la disminución del factor de amortiguamiento es que es debido al efecto de dilución, es decir, la respuesta viscosa de la fase elastomérica es diluida por la respuesta no-viscosa de los rellenos.

En conclusión, no se puede predecir con exactitud cuál sería el efecto de adicionar un relleno a un polímero porque depende de muchos factores como se mencionó anteriormente: concentración, tipo y forma del relleno. La matriz polimérica también es importante, no es lo mismo adicionar un relleno a un polímero elastomérico que a un termofijo, ya que en el primero, el principal mecanismo de disipación de la energía sería por el movimiento de las cadenas poliméricas, mientras que en los termofijos,

actuaría la disipación de energía más a través de la interfase polímero-relleno y relleno-relleno que por el movimiento mismo de las cadenas.

Un factor que se debe tener en cuenta al realizar mezclas de polímeros es la polaridad de las matrices poliméricas ya que en una mezcla, las diferentes polaridades de cada fase determinan el sitio preferido por el relleno²⁷ y en consecuencia el amortiguamiento se vería afectado.

2.4.2 Formación de copolímeros

Como se había mencionado anteriormente, una de las formas de ampliar el rango de temperatura en la transición vítrea es a través de la copolimerización. La copolimerización y el mezclado de polímeros lleva a una cierta separación de fases, y cuando esta sucede se pueden observar dos ó más transiciones vítreas, qué puede dar como resultado muestras con un mayor amortiguamiento sobre un rango de temperatura más amplio²⁸.

Desde el punto de vista de la composición química del copolímero, los copolímeros heterogéneos tienen un intervalo de transición vítrea (ver figura 2.3.2.) mucho más amplia que los copolímeros homogéneos y por lo tanto presentan una mejor disipación de la energía sobre un rango de temperatura más amplio, lo que se traduce en mejor efecto amortiguador^{29,30}.

Los enfoques tradicionales para lograr la heterogeneidad es a través de mezclado de polímeros de moderada miscibilidad, formación de RIPs y por la introducción de gradientes de entrecruzamiento dentro de la estructura. También se pueden diseñar copolímeros en gradiente con el fin de producir buenos materiales amortiguadores, como lo menciona la literatura³⁰.

La efectividad de los copolímeros, como materiales AV, radica no tanto en el aumento de los valores de amortiguamiento ($\text{Tan}\delta$), como sí hacer más ancho el intervalo de temperatura de la transición vítrea (ver figura 2.3.2.). Todo lo anterior se evidencia en el copolímero formado por acetato de vinilo y acrilato de n-butilo²⁸. El copolímero presenta dos T_g 's que dependen de la composición del copolímero y los valores de $\text{Tan}\delta$ (mayores de 0,3) están en un intervalo más amplio de temperaturas.

Es de esperarse también que los copolímeros en bloque puedan tener mejores propiedades de amortiguamiento que los copolímeros al azar, ya que el último presenta una fase homogénea y una sola T_g ; por tanto, es muy improbable que el pico de amortiguamiento se ensanche en el copolímero al azar, lo que sí ocurre para el

caso de los copolímeros en bloque que presentan separación de fases y dos ó más T_g 's.

Los copolímeros de poliuretano, los cuales pertenecen a la categoría de polímeros en bloque, han probado su efectividad (formando materiales compositos con resinas epóxicas ó solos) en amortiguar las vibraciones^{31,32}.

En el presente trabajo, a diferencia de los de Yang³¹ y Merline³², se utilizó un diol de peso molecular más alto. En el trabajo descrito por Yang³¹, las mejores propiedades de amortiguamiento se logran con el menor porcentaje de segmento duro estudiado (un 30% P/P). Sin embargo, en el trabajo realizado por Merline³², la tendencia que se observa es contraria: valores más altos de $\tan\delta$ y menores T_g 's a porcentajes cada vez más altos del segmento duro; en este trabajo el isocianato usado fue el TDI, en lugar del MDI usado por Yang³¹.

2.4.3 Formación de redes interpenetrantes (RIP)

La creación de materiales antivibración a través de la formación de redes interpenetrantes en polímeros funcionan debido a la propiedad de las RIP de ampliar el intervalo de transición vítrea del material formado comparado con el de sus componentes individuales. Cuando la transición se ensancha los materiales tienen un mayor poder de amortiguamiento sobre un intervalo de temperatura más amplio, lo cual es bastante adecuado cuando se trata de materiales usados al aire libre.

En general, las ventajas que las RIP presentan sobre las otras técnicas de ensanchamiento de la transición vítrea son¹⁵:

- más control sobre el resultado de la morfología del material polimérico
- mejor estabilidad en las microfases (debido al entrecruzamiento)
- intervalos de transición vítrea más amplios (cubren el rango entre los dos polímeros que forman la RIP).

La incorporación de entrecruzamientos en las RIPs (en uno ó en ambos polímeros) restringe el tamaño de los dominios a fases muy pequeñas y aumenta el grado de formación de estructuras microheterogéneas, lo cual resulta en intervalos de transición vítrea más amplios y por lo tanto materiales amortiguantes más efectivos^{15,7}.

Sin embargo, una de las desventajas al formar RIP es que el valor del factor de amortiguamiento ($Tan\delta$) de la transición vítrea disminuye respecto al valor de sus componentes individuales, porque la movilidad de las cadenas disminuye, ya sea porque hay entrecruzamiento ó por la misma naturaleza de las RIP. Este efecto se observa muy claramente en la RIP formada de PU/polietilmetacrilato²² en donde el valor máximo de $Tan\delta$ (1,2) en el PU puro disminuye a un tercio de su valor (0,4) cuando se encuentra formando la RIP. Por el contrario, su intervalo de transición a un valor de $Tan\delta = 0,3$ pasa de aproximadamente 40°C estando en su forma pura a una transición de más de 100°C cuando forma parte de la RIP. El mismo comportamiento se observa para el otro componente de la RIP.

Es por esta disminución en el valor de la $Tan\delta$ de las RIP que muchos de los trabajos realizados con el objetivo de crear materiales antivibración involucran la adición de rellenos inorgánicos tales como sílica, caolín, TiO_2 , mica, $CaCO_3$, fibras o nanopulvos de $BaTiO_2$, y grafito, entre otros^{22,33,34,35,36,37}, ya que se ha comprobado que algunos rellenos a una determinada concentración pueden aumentar el valor de $Tan\delta$ en la RIP.

Es interesante la formación de redes interpenetrantes que involucran aceites vegetales y PU, porque no sólo presentan buena compatibilidad (en la mayoría de los casos sólo un pico de $Tan\delta$), sino que también muestran valores altos de $Tan\delta$ con transiciones en intervalos de temperatura más amplios.

2.5 POLÍMEROS ELASTOMÉRICOS TERMOPLÁSTICOS

Los polímeros elastoméricos termoplásticos (ETP) son polímeros que combinan las propiedades de servicio de los elastómeros tales como la blandura, resiliencia y flexibilidad con las propiedades de proceso de los termoplásticos tales como el ablandamiento o fusión cuando se aplica calor^{38,39}.

Los ETP están formados por dos unidades estructurales³⁸:

- ✓ un segmento amorfo que es blando por naturaleza y tiene una temperatura de transición vítrea baja. Responsable por la flexibilidad del material.
- ✓ un segmento duro y/o cristalino con una alta temperatura de transición que actúa como un entrecruzamiento físico (puentes de hidrógeno) y de relleno para reforzar los segmentos blandos, responsable de la estabilidad dimensional del material.

Entonces la morfología de los ETP puede ser visualizada como segmentos duros cristalinos dispersos en una matriz continua blanda y amorfa, cuya separación de segmentos en microfases dan a esta clase de polímeros sus propiedades únicas³⁹.

La técnica más reconocida para hacer estudios de separación de fases en polímeros es la calorimetría diferencial de barrido ó DSC y la espectroscopía de IR permite determinar la presencia de los puentes de hidrógeno que mantienen unidos a los segmentos duros.

Una importante clase de elastómeros son los poliuretanos termoplásticos (TPU), dada su versatilidad para formar desde materiales rígidos hasta espumas blandas; así como es la morfología de los ETP, los TPU son copolímeros en bloque lineales formados también por segmentos blandos alternados con segmentos duros (ver figura 2.5.1), que a su vez pueden segregarse en microfases para formar dominios blandos y duros respectivamente.

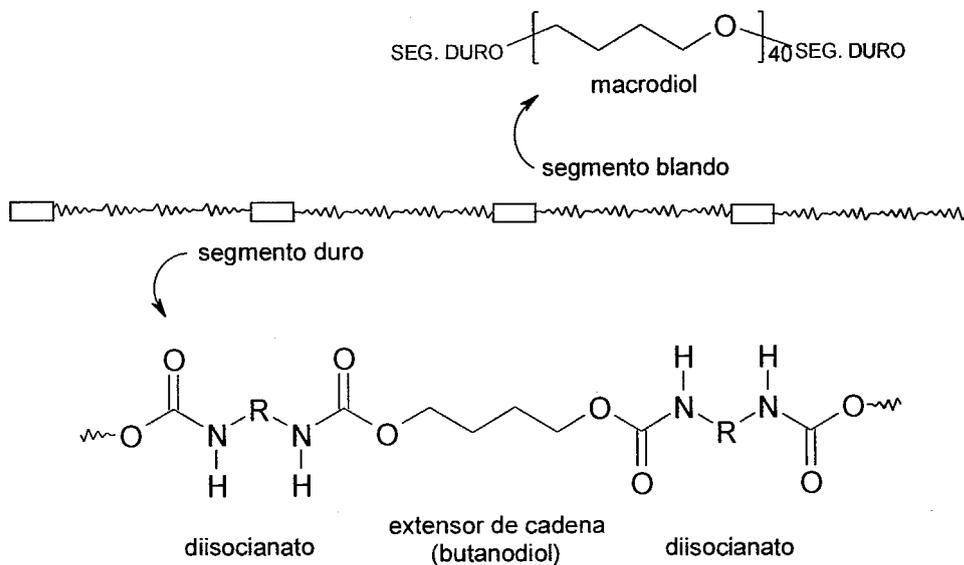


Figura 2.5.1. Copolímero en bloque de un poliuretano.

Los segmentos blandos controlan la flexibilidad, blandura y la resistencia a baja temperatura y generalmente están constituidos por un macroglicol de alto peso molecular. Los segmentos rígidos se forman por la reacción de un diisocianato y un extensor de cadena (también llamado agente de curado) como por ejemplo un diol de bajo peso molecular; los segmentos rígidos afectan los módulos, dureza y la resistencia al rompimiento⁴⁰.

2.5.1 Factores que influyen las propiedades de los ETP

Ya que los ETP consisten de dos fases incompatibles, las propiedades finales del material serán una consecuencia de las propiedades individuales de las fases y de su interface³⁸. Entre los factores que afectan la separación de las fases están la estructura química de los componentes, tamaños y cantidades relativas de los segmentos duros y blandos, pesos moleculares y distribución de pesos moleculares en TPUs lineales, además del método de fabricación y del proceso que lleva al material final (parámetros del proceso: temperatura, velocidad de evaporación)^{38,42}.

Hay que recalcar que la separación de las fases en este tipo de materiales (ETPs) es lo que generalmente se busca; sin embargo, no es una regla, ya que, como lo reporta la literatura, la separación de las fases no necesariamente lleva a mejorar las propiedades³⁸.

Segmentos duros con sus respectivas temperaturas de transición más altas dan polímeros más resistentes. Los diisocianatos simétricos (ejemplo: MDI) producen TPUs más resistentes, mientras que sus sustituyentes tienden a reducir las propiedades mecánicas. Segmento duros más largos llevan a la separación de fases y mejores propiedades.

El peso molecular y su distribución afectan la cinética de la separación de fases, la que a su vez afecta las propiedades mecánicas de los ETP. El aumento del peso molecular del segmento blando promueve la separación de fases en los copolímeros en bloque como los TPUs. Segmentos blandos con pesos moleculares por debajo de 1000 Dalton no presentan separación de fases adecuada. Además, materiales con bajo peso molecular no permiten que se presente el fenómeno de cristalización por deformación del segmento blando; dicho fenómeno da lugar al proceso de endurecimiento que lleva a materiales más duros, con resistencias a la tensión y al rompimiento más altas.

La proporción relativa de los segmentos duros y blandos es un factor importante que determina si las propiedades elásticas de los ETP serán más cercanas a los elastómeros entrecruzados ó a las de plásticos duros. Al aumentar el contenido de segmentos duros, el material cambia de ser un elastómero elástico flexible a un plástico semi-rígido y, a altos niveles de segmento duro, a un plástico endurecido. Otra característica que define el rendimiento de los ETP y que es importante para el caso de los de tipo TPU (por estar formados en bloque), es la fracción en peso de la cristalinidad de la fase dura y su T_m (temperatura de fusión). El intervalo de temperatura útil para un ETP está entre T_g y T_m . Dentro de este intervalo es

elastomérico, por debajo de él es frágil y superior a este la fase dura se fusiona³⁸. Mejores características elastoméricas pueden ser encontradas en un PU a medida que el valor de T_g es más bajo y el de T_m es más alto.

En muchos materiales, sin embargo, no hay una separación de fases perfecta, sino que hay una intersolubilidad de los segmentos y principalmente se da cuando el contenido de los segmentos duros es bajo⁴². Esto se evidencia primero por una transición T_m no muy clara ó inexistente y por el corrimiento de la T_g a medida que la concentración de segmentos duros aumenta. Si la separación de fases fuera perfecta, la T_g sería independiente de la concentración del segmento duro⁴¹.

La capacidad de cristalización de las fases, la cual es condicionada por la regularidad estructural, contenidos de los segmentos individuales y una separación eficiente de las fases, es favorable para un mayor módulo de Young y dureza.

Los métodos usados para la síntesis de los TPU pueden ser de dos tipos⁴²:

- *método de un solo paso*: donde todas las materias primas se mezclan al mismo tiempo. Se deben usar catalizadores adecuados para compensar las diferentes velocidades de reacción de las diferentes reacciones. El proceso es bastante exotérmico y la aplicabilidad de este método es limitada ya que las propiedades de los materiales fabricados son inferiores a aquellos producidos por el método de prepolímero⁴³.
- *método de múltiples pasos ó de formación de prepolímero*: en el cual en un primer paso se forma un prepolímero para luego reaccionar con un extensor de cadena. A través de este método se tiene un mayor control de la estructura del polímero y, por ende, de las propiedades finales del material.

En el presente trabajo, el método de fabricación del material es el de formación del prepolímero a través de la polimerización por condensación del PTMG y del MDI en cantidades estequiométricas. Dicha reacción involucra la formación de dos grupos uretano (ó carbamato), uno a cada lado del PTMG.

El esquema general de la reacción de formación de un grupo uretano (-NHCOO-) es el que se observa en la figura 2.5.1.1.

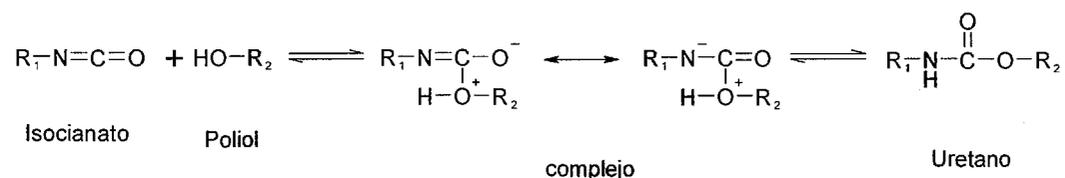


Figura 2.5.1.1. Reacción de formación de uretano.

El grupo isocianato reacciona por ataques nucleofílicos. El centro nucleofílico del grupo hidroxilo se adiciona al átomo de carbono electrofílico formando dos isómeros complejos en equilibrio, en los cuales el átomo de hidrógeno se transfiere al átomo de nitrógeno formando el grupo uretano. El R₂ puede venir del macrodiol ó de un diol de bajo peso molecular (extensor de cadena).

En cuanto a reactividad química por ataque electrofílico, los alcoholes primarios son más reactivos que los secundarios, y éstos, a su vez, más que los terciarios. Por ello se prefiere trabajar con polioles primarios; además, si son de alto peso molecular, el material final tendrá mayor flexibilidad.

2.5.2 Polioles

Se diferencian principalmente 3 tipos de polioles (ver figura 2.5.2.1.):

- Derivados de poliésteres (producidos por policondensación de ácidos dicarboxílicos y polioles).
- Poliéteres no ramificados (politetrametilenglicol, PTMG).
- Ramificados (polipropilenglicol, PPG).

Generalmente, se observa que con pesos moleculares similares, los dos primeros polioles poseen constantes de velocidad mucho mayores que el PPG cuando reaccionan con MDI⁴⁴. Los poliésteres se diferencian de PTMG y PPG en que ellos poseen mayores energías cohesivas molares lo que los hace ser polímeros más fuertes y resistentes. La energía cohesiva molar es una medida de la fuerza de los enlaces químicos secundarios ó fuerzas intermoleculares presentes en el material.

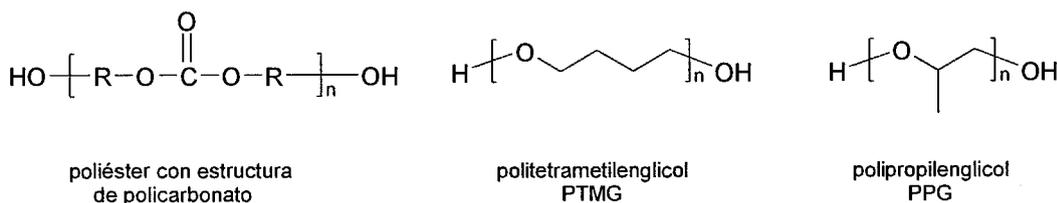


Figura 2.5.2.1. Estructuras de polioles usados en la fabricación de PU.

En resumen, el PTMG y PPG dan materiales más blandos y flexibles que los de poliéster y el efecto es mayor en el PPG debido al grupo metilo que pende de la cadena principal⁴⁴. El grupo metilo perturba los enlaces entre los grupos uretanos polares y aumenta ligeramente el volumen libre entre las cadenas poliméricas.

Bajo las premisas anteriores y teniendo en mente la reactividad y la propiedad final de amortiguamiento (polímeros flexibles y blandos), se deduce que el mejor polioli que cumple ambos criterios es el PTMG, por ello se empleará en este trabajo.

2.5.3 Isocianatos

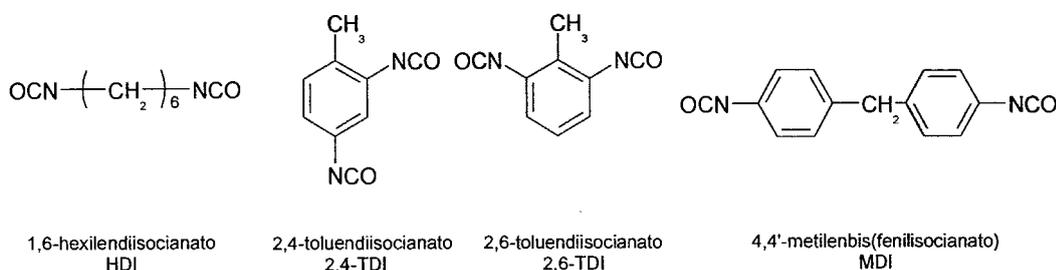


Figura 2.5.3.1. Estructuras de isocianatos usados en la fabricación de PU.

En la elección del isocianato, éstos no deben presentar impedimentos estéricos que obstaculicen el ataque nucleofílico por parte del polioli. Generalmente, los PU basados en diisocianatos alifáticos son más resistentes mecánicamente que aquellos basados en aromáticos (ver figura 2.5.3.1). Los diisocianatos aromáticos son más reactivos que los alifáticos, debido al carácter atrayente y deslocalizante de electrones de los fenilos que hace que el carbono del isocianato tenga más carácter positivo y sea más susceptible de ataque nucleofílico que el carbono en el isocianato alifático.

Entre los diisocianatos aromáticos comerciales más comunes se encuentra el MDI y el TDI. Como regla general, el TDI hace a los PU más flexibles y el MDI produce polímeros más rígidos^{44,45}. Sin embargo, el MDI ofrece una ventaja sobre el TDI con respecto a la toxicidad y es que es más seguro de usar debido a que su presión de vapor es mucho más baja que la del TDI.

2.5.4 Agentes extensores de cadena

Los agentes extensores de cadena entran en el proceso de formación de PU llamado curado ó extensión de la cadena. El curado es útil porque convierte el material semisólido ó líquido a un material sólido debido a que alarga las cadenas del prepolímero ya sea por extensión ó por entrecruzado⁴⁶.

Los principales compuestos usados como extensores son las diaminas y los compuestos hidroxilos, entre los cuales pueden ser dioles ó trioles.

Los dioles son los más usados y generalmente dan buenas propiedades y velocidades de proceso con prepolímeros basados en MDI, mientras que las diaminas con prepolímeros basados en TDI.

Los dioles extienden la cadena del prepolímero a través de la formación de grupos uretano mientras que las aminas a través de enlaces de urea.

Los dioles más comunes son: etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. Entre las diaminas están 1,2-etilendiamina y 1,6-hexametilendiamina.

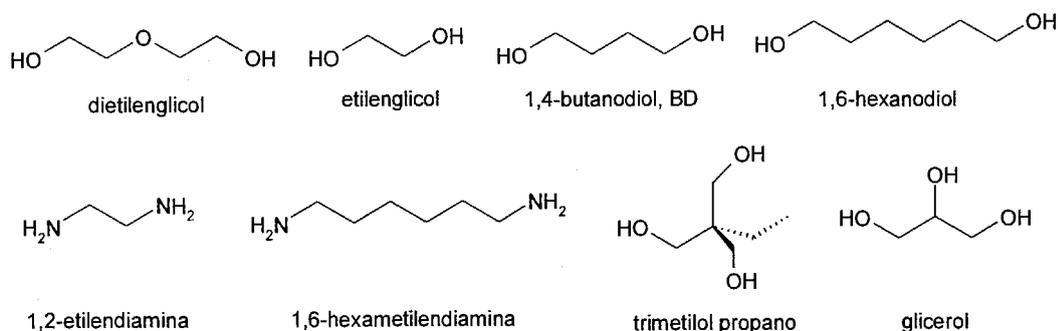


Figura 2.5.4. Estructuras de extensores de cadena usados en la fabricación de PU.

Mejores propiedades de amortiguamiento de la vibración resultan cuando la cadena del diol es más larga, ya que más energía calorífica puede disipar. Los trioles proporcionan sitios para que el entrecruzamiento ocurra. Estos entrecruzamientos llevan a que la densidad de la fase dura sea más baja y por lo tanto al ablandamiento del material final.

2.5.5 Condiciones de reacción

Las condiciones de reacción a tener en cuenta son: concentración de los reactivos, tiempo y velocidad de adición de los reactivos, temperatura y tiempo de reacción. Dichas condiciones deben ser cuidadosamente establecidas de manera que no permitan ni la gelificación de la solución de síntesis ni la formación de reacciones secundarias que vayan en detrimento de las propiedades buscadas.

Un paso previo, que es muy importante, es el del secado de los reactivos. El secado es parte importante de la síntesis de poliuretanos no espumados, ya que el agua reacciona con los grupos isocianato formando ácidos carbámicos, los cuales son inestables y se descomponen en aminas y dióxido de carbono. A su vez, la amina puede reaccionar con el grupo isocianato para dar una urea sustituida (figura 2.5.5.1).

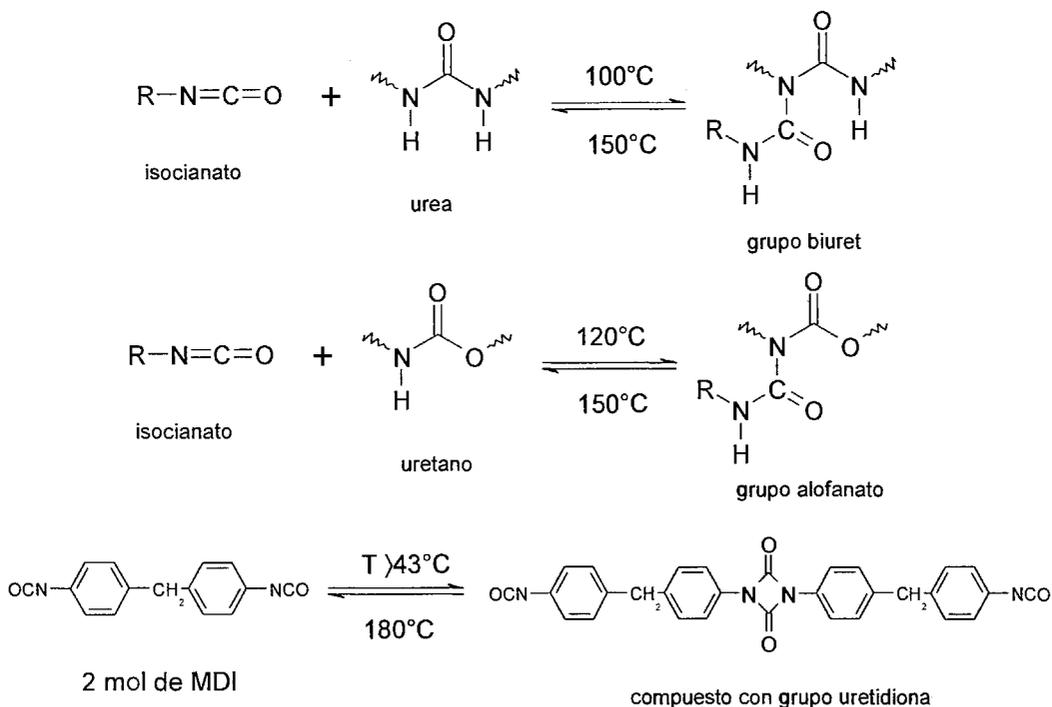


Figura 2.5.5.2. Reacciones secundarias en la formación de PU.

Otro parámetro de cuidado es la concentración y estequiometría del isocianato en la reacción. Si el grupo isocianato está presente en exceso, es capaz de reaccionar con los grupos funcionales (que tengan hidrógenos activos) presentes en el poliuretano y formar así entrecruzamientos que llevan a redes poliméricas covalentes, lo cual podría no ser muy conveniente para la movilidad de las cadenas y por ende para la propiedad de amortiguamiento.

Sin embargo, en la literatura se menciona que cierto carácter de entrecruzamiento sería favorable para la creación de TPUs, ya que los puntos de entrecruzamiento favorecerían la resiliencia del material^{42,48}. Más entrecruzamiento llevaría al material a ser más rígido y a la disminución de sus propiedades elastoméricas. Tal es el caso del uso del entrecruzamiento con enlaces de alofanato en la producción de TPUs. El punto de equilibrio (material elastomérico vs. material rígido) sólo se logra determinar con la experimentación y en función de las propiedades que se quieran lograr.

El tiempo y la velocidad de adición de los reactivos influye en el grado de polimerización alcanzado. Generalmente, en cuanto a la adición de los diisocianatos, la literatura menciona que se debe hacer muy lentamente y con agitación suficiente. En el presente trabajo, la adición del diisocianato se hace gota a gota y una vez

adicionado el 1,4-butanodiol, se espera 20 minutos antes de la adición de la segunda parte de diisocianato.

Con el fin de obtener PU lineales con posibles pesos moleculares altos es recomendable realizar la síntesis en proporciones equimolares de grupos funcionales y principalmente en el paso de extensión de la cadena. Si se usa diisocianato en exceso en la formación del prepolímero se limita la formación de productos con pesos moleculares altos. En los procesos de policondensación el uso de cantidades no estequiométricas normalmente producen polímeros con alta polidispersidad.

En el presente trabajo, el prepolímero se forma en un primer paso por la reacción de 1 mol de PTMG y 2 mol de MDI; de esta forma, la molécula de prepolímero tendrá dos extremos con grupo isocianato (ver figura 2.5.5.3). Luego, en un segundo paso, la extensión de la cadena se realiza por la adición de la cantidad respectiva de BD y MDI, pero siempre en cantidades molares que permitan generar un monómero con un extremo isocianato y el otro hidroxilo, de esta forma se logra que la cadena lineal del poliuretano crezca.

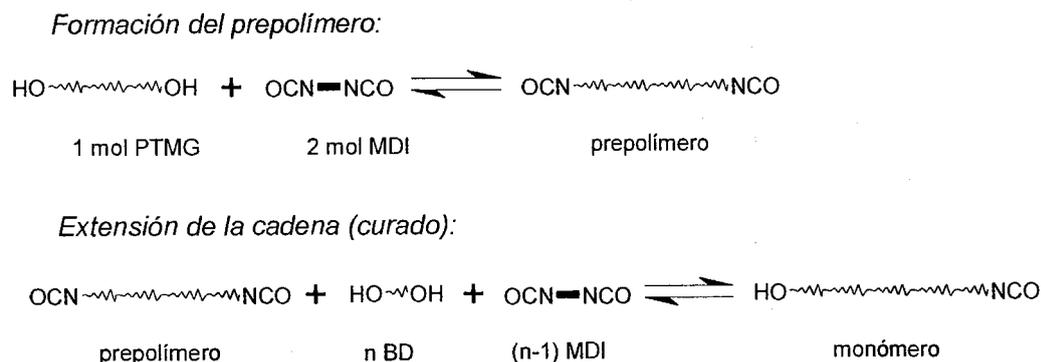


Figura 2.5.5.3. Esquema general de la síntesis de un TPU.

Estas reacciones se verán con más detalle en el siguiente capítulo de la parte experimental. Las reacciones se llevaron a cabo en solución al 25% P/P usando la dimetilacetamida, la cual es un solvente aprótico adecuado para este tipo de reacciones. El principal requisito del solvente es que no debe contener hidrógenos activos que puedan reaccionar con el diisocianato y formar productos secundarios.

Se hicieron ensayos previos a concentraciones superiores al 25% P/P pero las reacciones no llegaban a buen fin ya que se presentaba gelificación del producto y la

agitación magnética se interrumpía. Como se mencionó antes, en el punto de gelificación la velocidad de la reacción disminuye notablemente lo que se evita al trabajar al 25% P/P.

Las condiciones para la síntesis del poliuretano se establecieron entonces de acuerdo con los criterios mencionados anteriormente, es decir, para que no se formen productos secundarios como productos biuret y alofanatos y se utilizó el enfoque dado en un trabajo publicado en el año 2007 para la síntesis de poliuretanos³² basados en un macrodiol tipo poliéter (PTMG), diisocianato aromático (TDI) y un extensor de cadena (BD) con algunas modificaciones en cuanto a los tiempos de reacción y a la temperatura inicial de la reacción; en el presente trabajo se utilizó 1 hora más de reacción en cada paso de la reacción y 45°C en lugar de 40°C como se reporta en el artículo. La temperatura fue ligeramente mayor para favorecer la solubilidad del PTMG (PM: 2900) cuyo punto de fusión se encuentra en el rango entre 30 y 43°C.

CAPÍTULO 3- PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES Y REACTIVOS

Tabla 3.1.1. Reactivos usados y su función.

ABREV.	REACTIVO	FUNCIÓN
PTMG	politetrametilenglicol, PM: 2900, >99%	poliol de alto peso molecular, segmento suave
MDI	4,4'-metilenbis(fenilisocianato), 98%	diisocianato, segmento duro
BD	1,4-butanodiol, >98%	extensor de cadena
DMA	N,N-dimetilacetamida, >99%	disolvente
NMP	1-metil-2-pirrolidinona, >99%, HPLC	disolvente del poliuretano

Todos los reactivos fueron comprados a Aldrich.

3.2 FABRICACIÓN DEL MATERIAL POLIMÉRICO

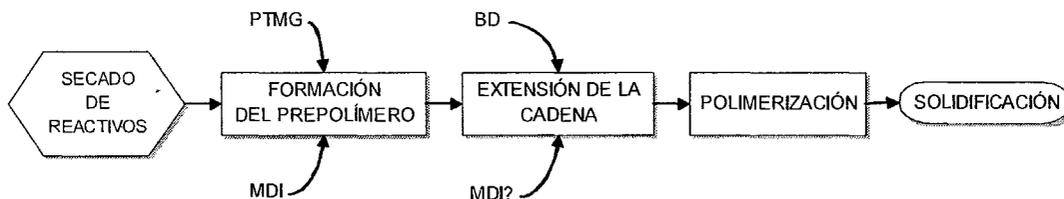


Figura 3.2.1. Esquema general de fabricación del material con base en poliuretano.

En la figura 3.2.1. se distinguen los 5 pasos principales de la formación del material polimérico. El primer paso es el secado de los reactivos, el segundo, tercero y cuarto corresponden a la síntesis del poliuretano y el último a la formación del material sólido de poliuretano. En el numeral 3.2.2 correspondiente a la metodología usada en el trabajo se describe cada paso con mayor detalle.

3.2.1 Ensayos preliminares

Entre las condiciones experimentales a tener en cuenta están la temperatura de reacción, la concentración, el tiempo de adición de los reactivos y las condiciones anhidras para la reacción.

Se determinó la máxima concentración (25% P/P en solución de dimetilacetamida) de los reactivos a la que se podía llevar a cabo la reacción sin llegar al punto de gelificación, para que la velocidad de la reacción dependa solamente de la reactividad de las sustancias usadas y no de la difusión de los mismos.

Como se mencionó antes (numeral 2.5.5), las condiciones de temperatura y tiempos de adición de los reactivos se basaron en un trabajo de la literatura³² con algunas modificaciones ya explicadas anteriormente.

En el proceso de solidificación, se determinó primeramente el tipo de molde (vidrio, metal y silicona) y temperatura de evaporación. El mejor material para el molde fue el de silicona. Antes de empezar el proceso de solidificación, la solución de síntesis se pone en vacío durante toda la noche para evitar que las burbujas que se forman en el mezclado queden atrapadas y posteriormente deformen las probetas cuando se esté evaporando el solvente.

3.2.2 Metodología

✓ **Secado de los reactivos:**

El PTMG y el MDI se secan durante 5 horas en horno al vacío (20-25 mmHg) a temperaturas entre 55-60°C. Después de las 5 horas, los reactivos se meten a un desecador ó se utilizan inmediatamente.

En cuanto al disolvente DMA y el extensor de cadena, BD, se colocan cada uno en un matraz, se les adicionan tamices moleculares para absorber la humedad y se dejan conectados a la línea de vacío.

Los materiales usados para llevar a cabo la reacción son:

- ▶ Reactor pequeño (aproximadamente de 250 mL) de 3 bocas con entrada y salida para recircular líquido de calentamiento
- ▶ Refrigerante con temperatura controlada a 15°C mediante un baño circulatorio
- ▶ Trampa de humedad conectada a la salida del refrigerante
- ▶ Baño circulatorio con control de temperatura para calentar el reactor
- ▶ Línea de vacío y de atmósfera de N₂, parrillas con agitación y jeringas de 5 mL para la adición de los reactivos

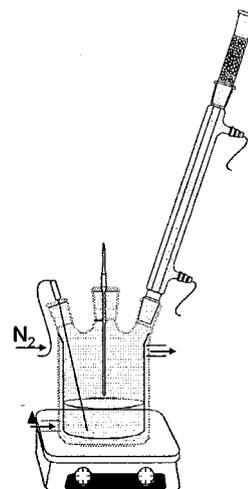


Figura 3.2.2.1 Montaje experimental para la síntesis de PU.

✓ **Montaje experimental:**

Se monta el equipo experimental para la síntesis de acuerdo a la figura 3.2.2.1. La reacción se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno y solución de DMA.

✓ **Perfil de temperaturas utilizado:**

Se prepara la disolución del macrodiol PTMG en DMA en el reactor y se adiciona el isocianato MDI en disolución de DMA lentamente con agitación magnética fuerte. El perfil de temperatura y tiempos de adición de los reactivos en solución es el que se muestra en la figura 3.2.2.2.

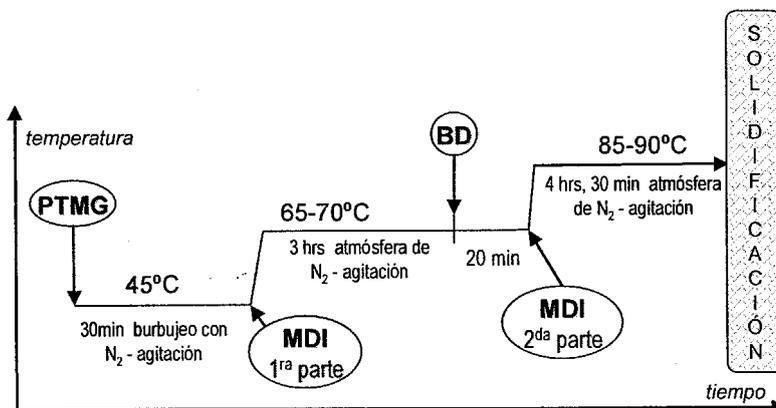


Figura 3.2.2.2. Perfil de temperatura vs. tiempo de reacción.

✓ **Cantidades de reactivos de los ensayos realizados:**

Se llevó a cabo la reacción con seis distintas estequiometrías de reactivos. De cada ensayo se obtuvieron en promedio 5 probetas para posteriormente ser usadas en las técnicas de caracterización.

En la Tabla 3.2.2.1 se reporta la cantidad en moles (gramos) adicionados de los reactivos de todos los ensayos usados, así como el porcentaje peso a peso del segmento blando.

✓ **Formación del prepolímero, Síntesis típica:**

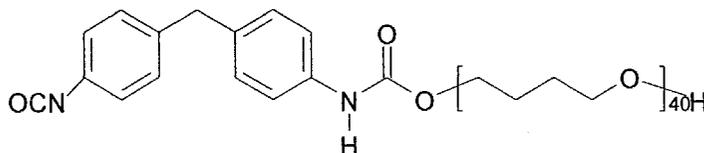
En el ensayo 1 la reacción química que lleva a la formación del monómero es:



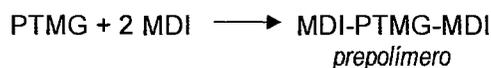
Tabla 3.2.2.1. Síntesis de PU con diferentes grados de segmento blando y duro.

	PTMG-2900	MDI 1 ^{ra} parte	BD	MDI 2 ^{da} parte	%P/P Segmento blando	%P/P Segmento duro
	RELACIÓN EN MOLES (gramos)					
Ensayo 1	1 mol (3,682 g)	1 (0,324)	0	0	92	8
Ensayo 2	1 mol (3,323 g)	2 (0,585)	1 (0,105)	0	83	17
Ensayo 3	1 mol (3,028 g)	2 (0,533)	2 (0,192)	1 (0,267)	76	24
Ensayo 4	1 mol (2,781 g)	2 (0,490)	3 (0,265)	2 (0,490)	70	30
Ensayo 5	1 mol (1,913 g)	2 (0,337)	5 (0,303)	4 (0,674)	60	40
Ensayo 6	1 mol (1,580 g)	2 (0,278)	8 (0,401)	7 (0,974)	49	51

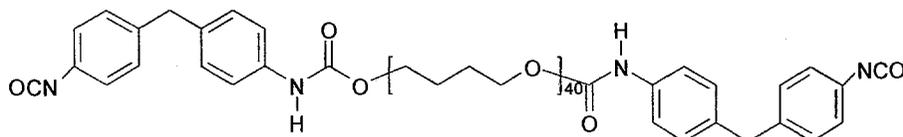
La estructura del monómero es:



En los ensayos 2,3,4,5 y 6 la reacción química para la formación del prepolímero es:



La estructura del prepolímero es:



En la formación del prepolímero del *ensayo 1* se usaron 3,682 g de PTMG en 11,8mL de DMA para formar una solución al 25%P/P de PTMG en DMA. Dicha reacción se coloca en el reactor a 45°C y se burbujea N₂ durante 30 minutos. Se prepara aparte una solución de 0,324 g de MDI en 1mL de DMA. Dicha solución se adiciona

lentamente al reactor que contiene al PTMG en solución y se continúa trabajando en atmósfera de N₂ pero sin burbujeo. Al finalizar la adición del MDI se aumenta la temperatura del reactor a 65-70°C y se deja que la reacción prosiga durante 3 horas en atmósfera de nitrógeno (ver figura 3.2.2).

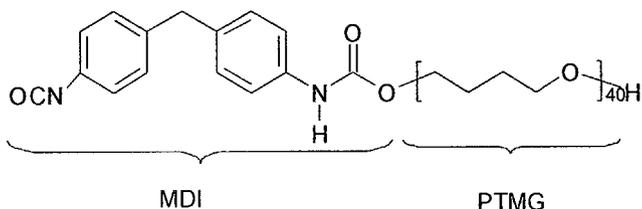
El prepolímero de los demás ensayos se prepara adicionando la cantidad mostrada en la Tabla 3.2.2.1 de PTMG en los mililitros suficientes de DMA para formar la solución 25%P/P y se procede de la misma forma que en el ensayo 1 (ver perfil de la reacción en la figura 3.2.2). Las cantidades de MDI usadas para formar el prepolímero en estos ensayos son las que se muestran en la columna etiquetada como "MDI 1^{ra} parte" de la Tabla 3.2.2.1.

Cálculos teóricos del %P/P de segmento blando en los ensayos realizados:

Ensayo 1

Las moles de reactivos usadas fueron: PTMG: 1 mol, MDI: 1 mol

El monómero que se crea es el que se muestra en el esquema: MDI-PTMG



Y, ya que el segmento blando corresponde al PTMG, entonces:

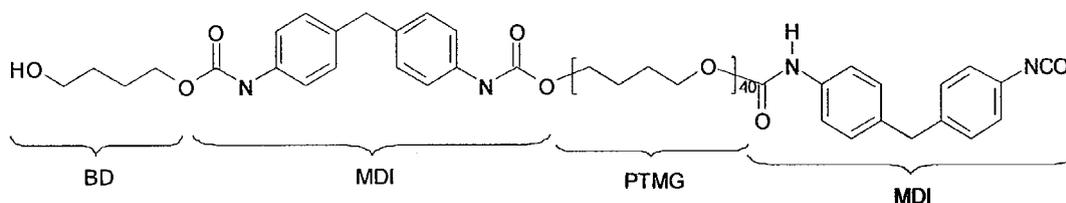
$$\% \text{ SEGMENTO BLANDO} = \frac{g \text{ PTMG}}{(g \text{ PTMG} + g \text{ MDI})} \times 100$$

$$\% \text{ SEGMENTO BLANDO} = \frac{1 \text{ mol} * 2900 \text{ g/mol}}{(1 \text{ mol} \times 2900 \text{ g/mol} + 1 \text{ mol} \times 250,25 \text{ g/mol})} \times 100 = 92\%$$

Ensayo 2

Las moles de reactivos usadas fueron: PTMG: 1, MDI: 2, BD: 1

El monómero que se crea es el que se muestra en el esquema: BD-MDI-PTMG-MDI



Por lo tanto el segmento blando correspondé a:

$$\% \text{ SEGMENTO BLANDO} = \frac{g \text{ PTMG}}{(g \text{ PTMG} + g \text{ MDI} + g \text{ BD})} \times 100$$

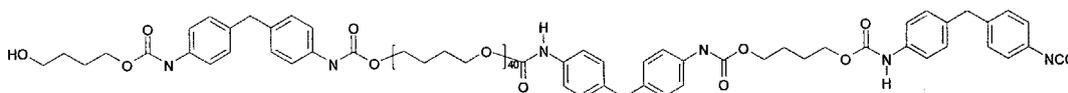
$$\% \text{ SEGMENTO BLANDO} = \frac{1 \text{ mol} \times 2900 \text{ g/mol}}{(1 \text{ mol} \times 2900 \text{ g/mol} + 2 \text{ mol} \times 250,25 \text{ g/mol} + 1 \text{ mol} \times 90,12 \text{ g/mol})} \times 100 = 83\%$$

Ensayo 3

Las moles de reactivos usadas fueron: PTMG: 1, MDI: 3, BD: 2

El monómero que se crea es el que se muestra en el esquema:

BD-MDI-PTMG-MDI-BD-MDI



El % de segmento blando corresponde a:

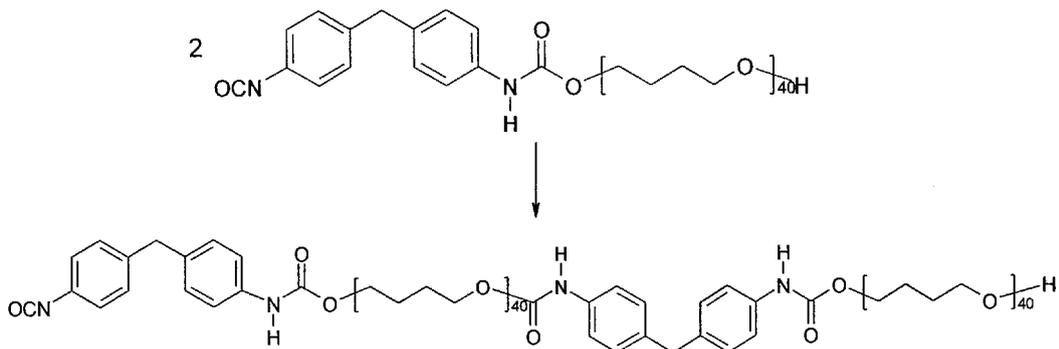
$$\% \text{ SEGMENTO BLANDO} = \frac{g \text{ PTMG}}{(g \text{ PTMG} + g \text{ MDI} + g \text{ BD})} \times 100$$

$$\% \text{ SEGMENTO BLANDO} = \frac{1 \text{ mol} \times 2900 \text{ g/mol}}{(1 \text{ mol} \times 2900 \text{ g/mol} + 3 \text{ mol} \times 250,25 \text{ g/mol} + 2 \text{ mol} \times 90,12 \text{ g/mol})} \times 100 = 76\%$$

De la misma manera se realizan los cálculos teóricos del % de segmento blando en los ensayos 4, 5 y 6 presentados en la Tabla 3.2.2.1.

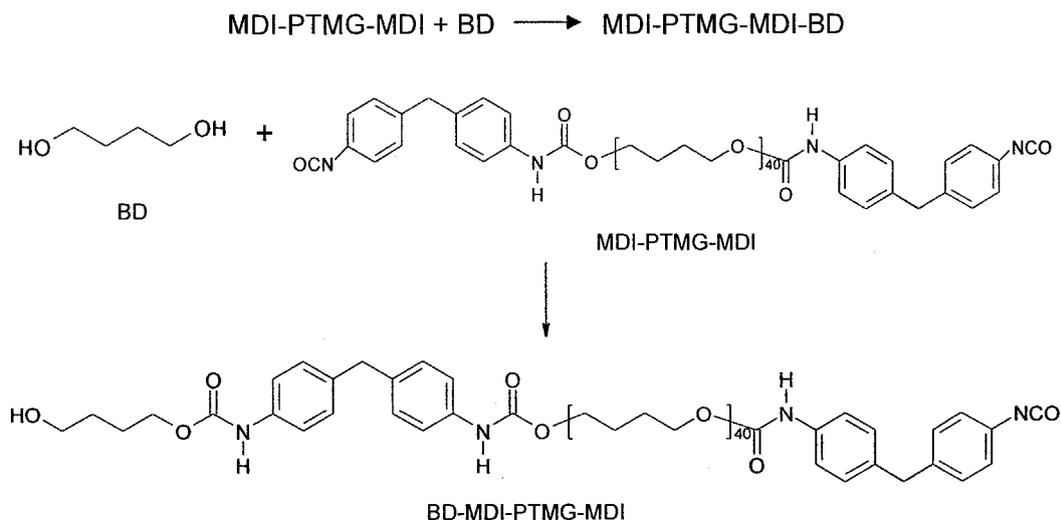
✓ Extensión de la cadena:

Ensayo 1: no se adiciona BD y la extensión de la cadena corresponde a la propia polimerización del monómero (MDI-PTMG) ya formado en el paso anterior. La reacción en la cual dos monómeros se unen en el *ensayo 1* es la siguiente:



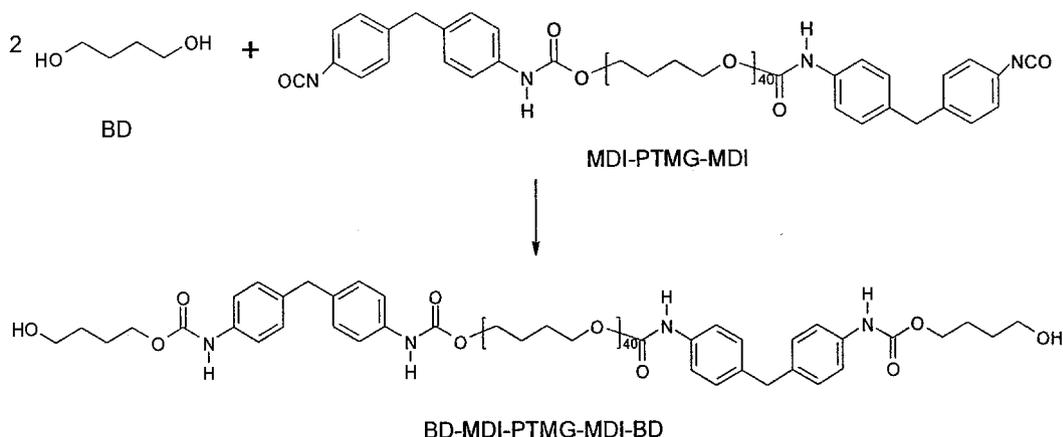
La reacción se lleva a cabo con el mismo perfil de temperaturas y tiempos que las demás reacciones. Como se verá en el siguiente capítulo de resultados, de acuerdo con los pesos moleculares obtenidos, este ensayo es el que forma la cadena de polímero más grande.

Ensayo 2: Al prepolímero previamente formado en el micro-reactor se adiciona lentamente el equivalente de 1mol del extensor de cadena en solución al 25%P/P (disolver 0,105g de BD en 0,34mL de DMA).



Al terminar la adición del BD en solución se aumenta la temperatura del micro-reactor a 85-90°C; con agitación fuerte y en atmósfera de nitrógeno se deja que la reacción prosiga por 4,5 horas.

Ensayo 3: al prepolímero previamente formado en el micro-reactor se adiciona lentamente el equivalente de 2 moles del extensor de cadena en solución al 25%P/P (disolver 0,192g de BD en 0,62mL de DMA).



Una vez se ha adicionado el BD en solución, se deja que la reacción continúe por 20 minutos. Luego se adiciona la segunda parte del MDI al 25%P/P en DMA (0,267g en 0,9mL de DMA) lentamente y con agitación fuerte. La reacción es la siguiente:



Al igual que el ensayo 2, al terminar la adición del MDI en solución se aumenta la temperatura del micro-reactor a 85-90°C; con agitación fuerte y en atmósfera de nitrógeno se deja que la reacción prosiga por 4,5 horas.

Ensayo 4: al prepolímero previamente formado en el micro-reactor se adiciona lentamente el equivalente de 3 moles del extensor de cadena en solución al 25%P/P (disolver 0,265g de BD en 0,85mL de DMA) lentamente.

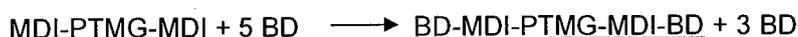


Al finalizar la adición del BD en solución, se deja que la reacción continúe por 20 minutos. Luego se adiciona la segunda parte del MDI al 25%P/P en DMA (0,490g en 1,57mL de DMA) lentamente y con agitación fuerte. La reacción en general que se da es la siguiente:

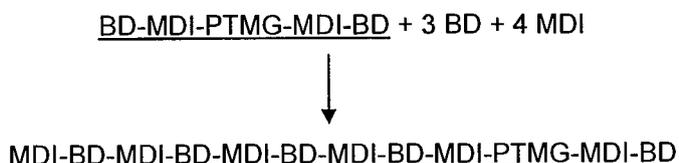


Cuando se termina de adicionar el MDI en solución se aumenta la temperatura del micro-reactor a 85-90°C; con agitación continua y en atmósfera de nitrógeno se deja que la reacción prosiga por 4,5 horas.

Ensayo 5: al prepolímero previamente formado en el micro-reactor se adiciona lentamente el equivalente de 5 moles del extensor de cadena en solución al 25%P/P (disolver 0,303g de BD en 0,97mL de DMA). La reacción es:



Al finalizar la adición del BD en solución, se deja que la reacción continúe por 20 minutos. Luego se adiciona lentamente la segunda parte del MDI al 25%P/P en DMA (0,674g en 2,16mL de DMA) y con agitación fuerte. La reacción en general es la siguiente:

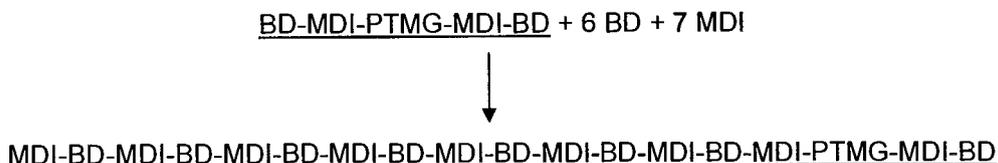


Al terminar de adicionar el MDI en solución se aumenta la temperatura del micro-reactor a 85-90°C; con agitación continua y en atmósfera de nitrógeno se deja que la reacción prosiga por 4,5 horas.

Ensayo 6: al prepolímero previamente formado en el micro-reactor se adiciona lentamente el equivalente de 8 moles del extensor de cadena en solución al 25%P/P (disolver 0,401g de BD en 1,28mL de DMA). La reacción es:



Al finalizar la adición del BD en solución, se deja que la reacción continúe por 20 minutos. Luego se adiciona lentamente la segunda parte del MDI al 25%P/P en DMA (0,974g en 3,12mL de DMA) y con agitación fuerte. La reacción en general es la siguiente:



Al terminar de adicionar el MDI en solución se aumenta la temperatura del microreactor a 85-90°C; se deja que la reacción prosiga por 4,5 horas con agitación continua y en atmósfera de nitrógeno.

✓ **Secado y solidificación:**

Al término de las 4,5 horas del paso final de polimerización, las muestras viscosas se pasan a un vaso de precipitado y se colocan dentro de un desecador a presión reducida y se dejan allí hasta el otro día. El objetivo es retirar parte del disolvente y las burbujas dentro del material viscoso sintetizado. Si las burbujas no se retiran, al hacer el curado las probetas pueden salir con huecos y no uniformes, lo cual no es adecuado para las posteriores pruebas mecánicas y dinámicas.

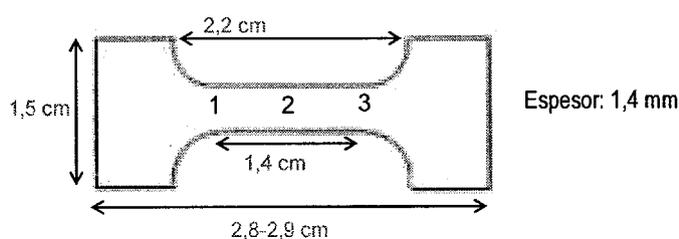


Figura 3.2.3. Forma final del material de poliuretano curado.

El proceso de solidificación se realiza sobre un molde de silicona y por capas, es decir, primero se toma con una pipeta Ependorf una cantidad no mayor de 500µL del material sintetizado y se vierte sobre el molde de silicona formando una capa muy fina (no mayor de 0,7mm) de PU en el fondo, luego se mete a la mufla a 55°C por una hora para que el solvente se evapore.

Al cabo de la hora el molde de silicona se saca y se coloca otra capa del material sintetizado y de nuevo se mete a la mufla. El proceso se repite (aproximadamente casi 8 veces, depende de la densidad del PU sintetizado) hasta que el nivel del material solidificado coincida con el nivel del molde. Las capas sucesivas se van integrando una con la otra. Al completar 24 horas en la mufla, las muestras se pasan al horno al vacío entre 60-65°C y a presión reducida, 20-25inHg, por 24 horas.

La forma y dimensiones promedio de las probetas de poliuretano son las que se muestra en la figura 3.2.3.

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Las técnicas de caracterización y el objetivo por el cual se realizaron, se resumen en la Tabla 3.3.1.

Tabla 3.3.1. Técnicas de caracterización usadas en el trabajo.

TÉCNICA	OBJETIVO
DMTA	Analizar la capacidad de amortiguamiento del material sintetizado.
TENSIÓN	Por extensión y compresión. Determinar las propiedades mecánicas del material: el módulo de Young, coeficiente de rigidez, resistencia máxima a la tensión y el % de elongación en el punto de rompimiento.
TGA	Observar la estabilidad del material respecto a su comportamiento con la temperatura.
DSC	Determinar transiciones de fase en el material tales como temperaturas de transición vítrea, de fusión, cristalización y separación de fases.
IR y RMN	Determinar la formación del grupo uretano y la presencia de puentes de hidrógeno.
LS	Determinar el peso molecular del PU sintetizado.
DUREZA	Tipo A. Determinar la dureza del material.

DMTA: Análisis térmico mecánico-dinámico TGA: Análisis termogravimétrico IR: Infrarrojo

DSC: Calorimetría diferencial de barrido RMN: Resonancia magnética nuclear LS: Dispersión de luz

Análisis térmico mecánico dinámico, DMTA (por sus siglas en inglés):

- Se realizó con un equipo de análisis dinámico mecánico. Marca TA Instruments, Modelo DMA Q800. Los ensayos se realizaron en muestras circulares, cortadas de las probetas formadas, con un diámetro aproximado entre 5-5,9 mm y de grosor 1-1,5mm. A la muestra se le aplicó un pretratamiento térmico a 100°C durante 5 minutos. Los ensayos se realizaron a una frecuencia de compresión de 0,5 Hz con un porcentaje de deformación de 0,1% y una rampa de temperatura de 3°C/min entre -100°C a 20°C.

Pruebas de tensión:

- Se realizaron en un equipo Instron 5500R Model 1125, a una velocidad de deformación constante de 100 mm/min a temperatura ambiente.

Los ensayos se realizaron con las probetas con la forma completa que se muestra en la figura 3.2.3.

- Las pruebas de tensión por extensión y compresión para hallar los respectivos módulos de Young y coeficiente de rigidez se realizaron con un equipo de análisis dinámico mecánico. Marca TA Instruments, Modelo DMA Q800. Las de extensión se realizaron a una velocidad de deformación de 1mm/min y las de compresión con una fuerza aplicada de 3kPa/min.

Análisis termogravimétrico, TGA (por sus siglas en inglés):

- Se realizó con un equipo Marca TA Instruments Q600 en el intervalo de temperatura entre 25°C y 800°C.

Análisis por calorimetría diferencial de barrido, DSC (por sus siglas en inglés):

- Se realizó con un equipo Marca TA Instruments 2910. intervalo de temperatura analizado: -150°C a 200°C.

Análisis infrarrojo, IR:

- Se realizó con un espectrofotómetro FT-IR modelo 6700, Nicolet. Las muestras sólidas se midieron directamente por la técnica de ATR con una resolución de 4 cm^{-1} tomando para cada muestra 32 barridos.

Análisis por RMN de ^1H y ^{13}C :

- Se realizó en un espectrómetro Bruker Advanced 400. La muestra se pasó en gel, usando como solvente CDCl_3 .

Análisis por dispersión de luz, LS (por sus siglas en inglés):

- Se realizó con un equipo Wyatt Technologies - Optilab Rex, Dawn EOS.
De cada ensayo se prepararon soluciones del PU a diferentes concentraciones en 1-metil-2-pirrolidiona desde 0.1 – 12 mg/mL. Dichas soluciones se pasaron por el equipo para obtener el parámetro de variación del índice de refracción con respecto a la concentración (dn/dc). Se adiciona estireno como patrón interno.

Análisis de dureza, Shore A:

- Se realizó con un equipo Hardmatic, Mitutoyo Type A para plásticos tipo hule. El indentador se colocó sobre los puntos 1, 2 y 3 de la probeta (ver figura 3.2.3.) con una presión tal que su base plana coincidiera con la superficie de la probeta. Al cabo de 5 segundos se anota la medida y se toma en cuenta el valor mayor de las tres medidas realizadas.

CAPÍTULO 4- RESULTADOS

4.1 PROPIEDADES MECÁNICAS Y PESO MOLECULAR

En la Tabla 4.1.1, se muestran los resultados de las pruebas mecánicas realizadas en modo de tensión, junto con el peso molecular promedio en número, de cada uno de los materiales resultantes de los 6 diferentes ensayos (6 estequiometrías diferentes). Con el fin de obtener los valores del módulo de Young más precisos, las pruebas mecánicas en modo de tensión se realizaron en un equipo (Marca TA Instruments, Modelo DMA Q800) más sensible que la Instron 5500R, Model 1125, y a una velocidad de deformación mucho más lenta (1 mm/min) que la usada con la Instron (100 mm/min).

A través de las pruebas mecánicas de tensión realizadas al material en la Instron, se determinó la tensión máxima en el punto justo antes del rompimiento y el % de deformación en dicha tensión (ver Tabla 4.1.1 y figura 4.1.1).

Tabla 4.1.1. Resultado de pruebas mecánicas y peso molecular.

% de segmento blando	Peso molecular promedio, M_n	DUREZA	Módulo de Young MPa	Tensión máxima MPa	% deformación
PU-92	43420	-	-	-	-
PU-83	34310	66,3	24,6	14,9	1547,8
PU-76	31970	70,2	14,6	14,4	1166,9
PU-70	12490	75,0	19,3	8,4	821,6
PU-60	11700	84,8	38,6	7,9	722,8
PU-49	23510	90,2	43,6	5,2	596,4

Las pruebas mecánicas no se le realizaron al material PU-92 (92% P/P de segmento blando, PTMG: 1mol, MDI: 1mol, BD: 0 mol), ya que la probeta resultó demasiado frágil.

En la figura 4.1.1, se grafica los valores de la tensión aplicada a la probeta en MPa vs el % de deformación ó elongación producido.

De acuerdo con las diferentes curvas de tensión, todos las probetas se comportan, en su mayor parte, plásticamente, en donde la resistencia última ó máxima coincide con

la resistencia máxima en el punto de rompimiento. Sólo una primera pequeña parte se comporta elásticamente. Se puede afirmar que los materiales de PU identificados como PU-83% y PU-76% P/P son más tenaces, resistentes y blandos que los demás, destacándose el PU-83% P/P como el más tenaz y resistente (su punto de rompimiento es a 14,9 MPa alcanzando una deformación máxima de 1.547%).

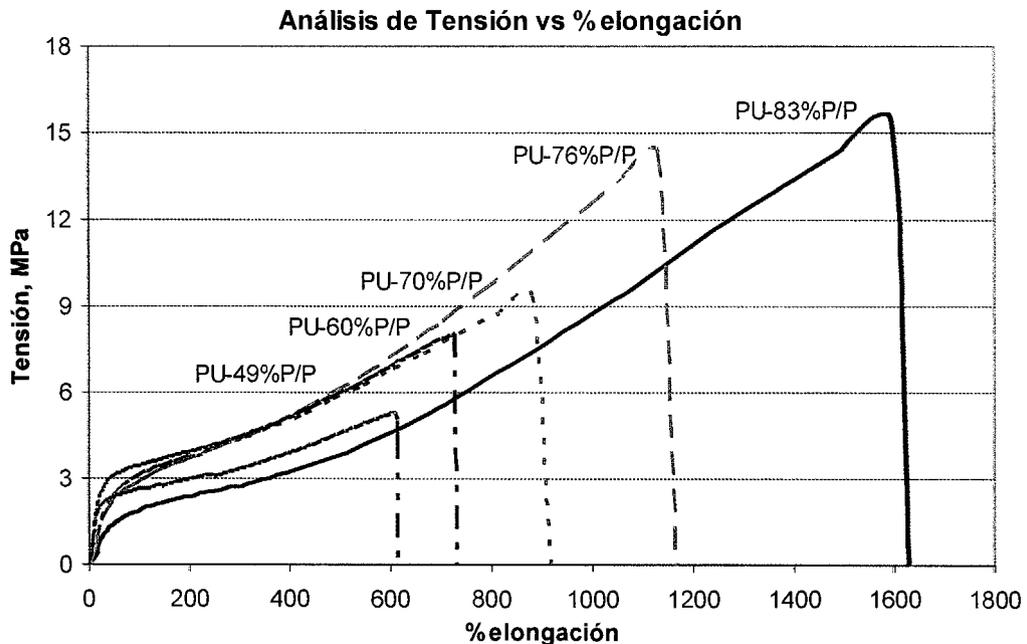


Figura 4.1.1. Curvas representativas de los ensayos de tensión realizados a los materiales a diferentes concentraciones de segmento blando.

En la primera gráfica de la figura 4.1.2, se muestran en las ordenadas los valores de dureza y módulo de Young en MPa y en la abscisa se colocan los diferentes poliuretanos sintetizados en orden de disminución (no a escala) del segmento blando (es decir: PU-83, PU-76, PU-70, PU-60 y PU-49). En la segunda gráfica de la misma figura 4.1.2, se grafican en las ordenadas los valores de la tensión máxima en MPa y el % de elongación en el punto de rompimiento y en la abscisa se colocan los mismos parámetros de la primera gráfica.

Tanto el módulo de Young como la dureza aumentan a medida que la concentración del segmento blando disminuye, lo cual es una indicación de que las probetas son cada vez más rígidas al aumentar el % del segmento duro. A medida que el porcentaje de segmento duro aumenta, las atracciones intermoleculares entre segmentos duros también aumentan debido a los puentes de hidrógeno que se forman entre el hidrógeno del N-H y el oxígeno del grupo carbonilo de otro segmento duro. El resultado es que el material sea más rígido y duro.

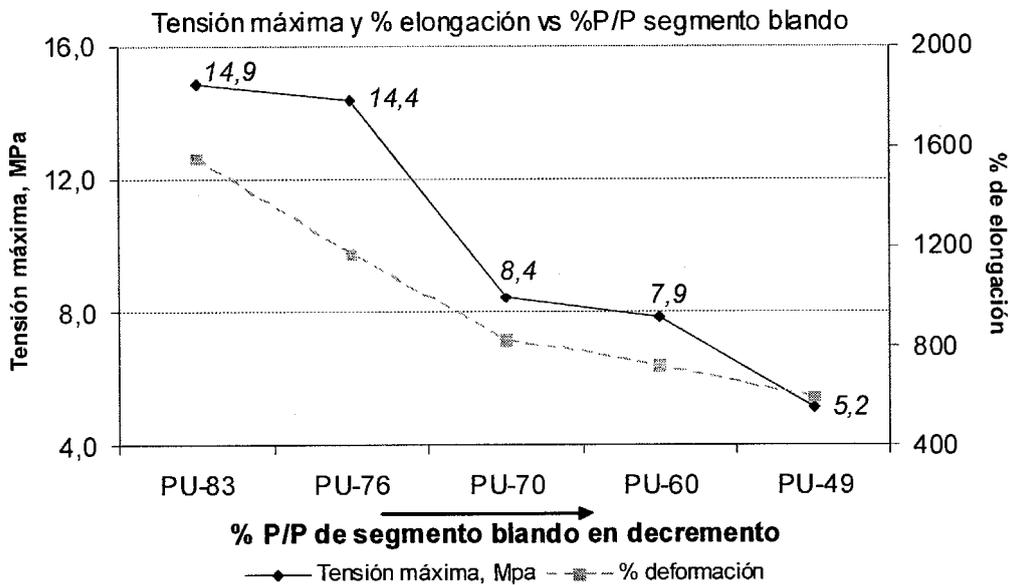
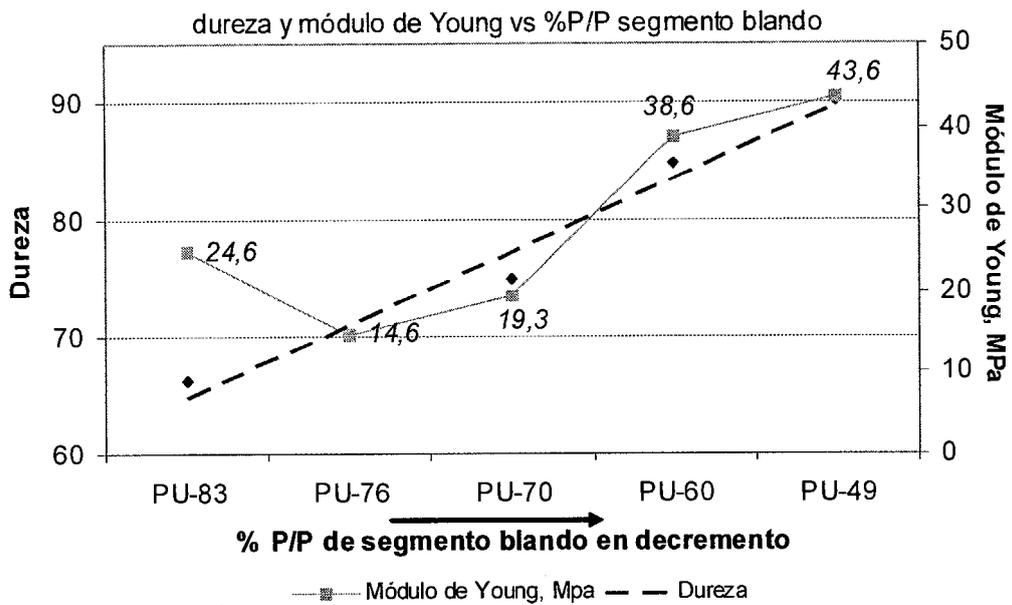


Figura 4.1.2. Tendencias de las propiedades mecánicas de los diferentes PU fabricados respecto al % de segmento blando en su estructura.

A diferencia del módulo de Young y la dureza, la tensión máxima que resiste el material y el % de deformación en el punto de ruptura disminuyen al disminuir el contenido de segmento blando, pero aumentan en el sentido del aumento del peso molecular promedio (ver Tabla 4.1.1).

De acuerdo con la literatura, la disminución del punto de ruptura del material es lo que se espera al aumentar la concentración de segmento duro (ver figura 4.1.2). El efecto

a la baja de la resistencia máxima al aumentar el contenido de segmento duro, es posible que sea porque las cadenas del polímero son cada vez más cortas (peso molecular más bajo, ver Tabla 4.1.1) lo que impide que se presente cada vez menos el fenómeno de endurecimiento por cristalización en el material como ya se ha reportado anteriormente³⁸ y explicado en el numeral 2.5.1. El aumento de la tensión máxima (figura 4.1.2) coincide también con el mayor carácter elastomérico (mayor contenido de segmento blando en los diferentes materiales) y de peso molecular del PU, ya que cadenas lineales más largas y enrolladas al azar se oponen más fuertemente a ser alineadas cuando se someten a una tensión de deformación lineal.

La tendencia en la disminución del peso molecular al aumentar el contenido de segmento duro (Tabla 4.1.1) puede ser explicada por uno de los factores que afectan la velocidad de la reacción: la viscosidad del medio de reacción. Dicha viscosidad aumenta no sólo por el progreso de la reacción misma, sino también al adicionar cantidades cada vez mayores de MDI a la reacción. El resultado neto es que la velocidad de la reacción disminuye comparativamente con reacciones cuyas estequiometrías tienen menor contenido de isocianato; al disminuir la velocidad de la reacción hay una menor formación de moléculas de polímero más grandes y por tanto el peso molecular promedio obtenido disminuye.

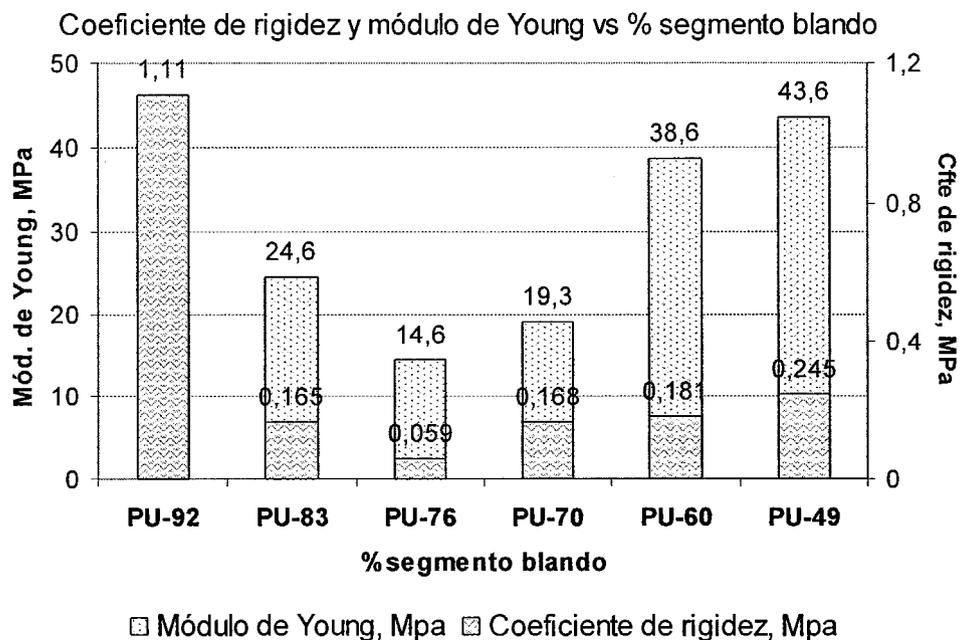


Figura 4.1.3. Tendencias del módulo de Young y el coeficiente de rigidez medido en modo de compresión a diferentes concentraciones de segmento blando.

En la figura 4.1.3 se grafican en las ordenadas los valores del módulo de Young y del coeficiente de rigidez en MPa. En la abscisa se colocan los 6 diferentes materiales sintetizados en orden de aumento del % de segmento duro (no a escala) presente en cada material. Son interesantes las tendencias que se observan del módulo de Young y el coeficiente de rigidez (hallado en pruebas de compresión) en los diferentes ensayos realizados. Al observar la figura 4.1.3, es notorio como los valores de módulo de Young y coeficiente de rigidez más bajos se concentran en el ensayo PU-76% (PTMG: 1 mol, MDI: 3 mol, BD: 2 mol), 14,6 MPa y 0,059 MPa respectivamente.

Teniendo en cuenta que los mejores materiales amortiguadores de vibración poseen módulos de almacenamiento (ó módulos de elasticidad, E') bajos (ver numeral 2.3) y cuya propiedad también da una indicación de cuán rígido es el material, podemos inferir que el material PU-76% fabricado bajo las condiciones experimentales mencionadas es el que más se acerca a tener alguna propiedad de amortiguamiento de la vibración.

4.2 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DEL MATERIAL

En la figura 4.2.1, se grafica los valores del % de pérdida de peso vs el aumento de la temperatura para cada material sintetizado. En la Tabla 4.2.1 se muestran los valores de temperatura en °C para una pérdida en peso del 5% y 15%. También se muestra el intervalo de temperatura en el cual la descomposición térmica es mayor (de un 30% a un 80%).

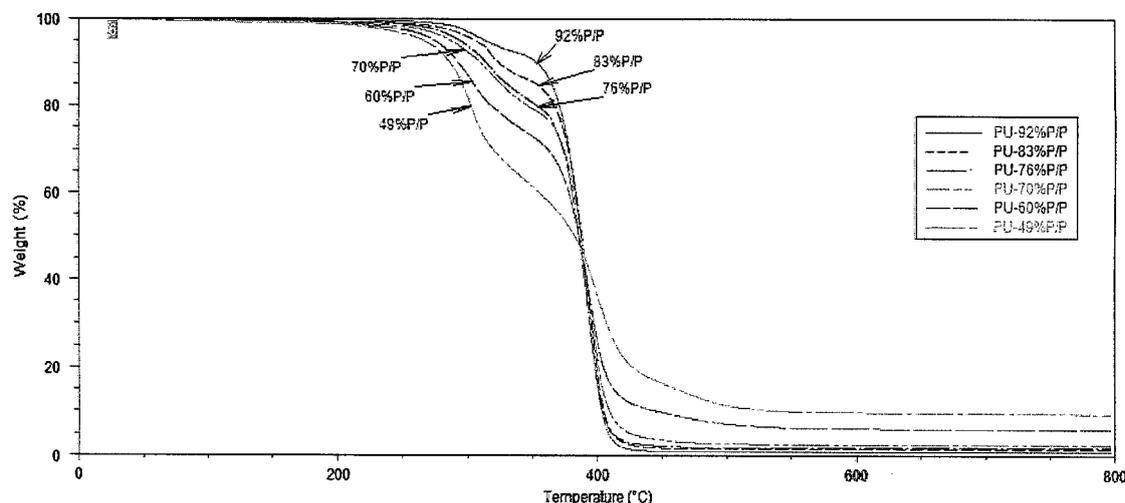


Figura 4.2.1. Análisis de TGA del PU a diferentes concentraciones de segmento blando.

De acuerdo a los resultados dados por la técnica termogravimétrica de los diferentes materiales de PU sintetizados (figura 4.2.1) se puede concluir que la estabilidad térmica del material disminuye al disminuir el % de segmento blando en la reacción, hecho que se evidencia por temperaturas cada vez menores cuando se pierde al menos 5% en peso del material (Tabla 4.2.1).

Tabla 4.2.1. Resultados de TGA, estabilidad térmica del material al perder peso.

	PU-92	PU-83	PU-76	PU-70	PU-60	PU-49
<i>pérdida en % peso</i>	T, °C					
5%	314,1	306,3	294,4	287,8	275,3	266,7
15%	364,4	352,5	329,9	325,4	304,5	295,2
30%-80%	378-398	377-399	373-398	374-401	361-405	318-426

De acuerdo a los datos tabulados de temperatura vs % pérdida de peso, se observa (tendencia en filas de la Tabla 4.2.1) que se pierde masa más rápidamente a medida que el % de segmento blando disminuye en el polímero. El intervalo de temperatura en el que ocurre la degradación térmica drástica es cada vez más ancho a medida que el contenido de segmento duro aumenta.

Con el fin de observar con mayor facilidad la rapidez de pérdida en peso en los materiales y la contribución de los segmentos duros y blandos en la descomposición del material, se grafica la derivada del porcentaje en pérdida de peso vs la temperatura de descomposición (ver figura 4.2.3; para comparar tendencias las curvas se separaron sobre las ordenadas). Esta figura nos permite observar dos picos correspondientes a la aparición de dos zonas de degradación.

El primer pico ó zona (figura 4.2.3), correspondería a la degradación de los puntos más débiles dentro del polímero y de acuerdo a la literatura⁴² el intervalo de temperatura de descomposición de los grupos uretano está entre 300 y 360°C, por lo tanto, el primer pico correspondería a la descomposición de los segmentos duros relacionados con el diisocianato dentro del PU junto con los correspondientes puentes de hidrógeno.

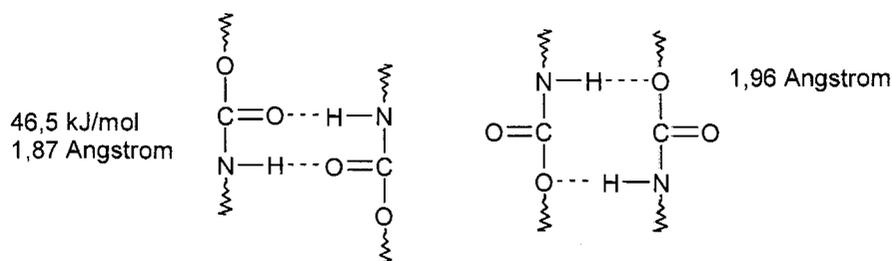


Figura 4.2.2. Puentes de hidrógeno entre segmentos duros reportados en PUs⁴².

Se reporta que la ruptura de los enlaces éter dentro del macrodiol ocurre entre 360 y 440°C, mismo intervalo de temperatura observado para el segundo pico en los PU sintetizados. La segunda zona corresponde entonces a la degradación del segmento blando del PU, es decir, al macrodiol.

La energía de los puentes de hidrógeno (ver figura 4.2.2) es de 46,5 kJ/mol (dato teórico) y la energía de activación para el primer paso del proceso de descomposición de los diferentes materiales de PU (figura 4.2.3) obtenidos por el método de prepolímero está dentro del intervalo de 44 a 86 kJ/mol⁴². Por lo tanto, se puede pensar que las interacciones por puentes de hidrógeno que mantienen unidos a los segmentos duros (figura 4.2.2) podrían estar también descomponiéndose en la parte inicial de formación de la primera zona.

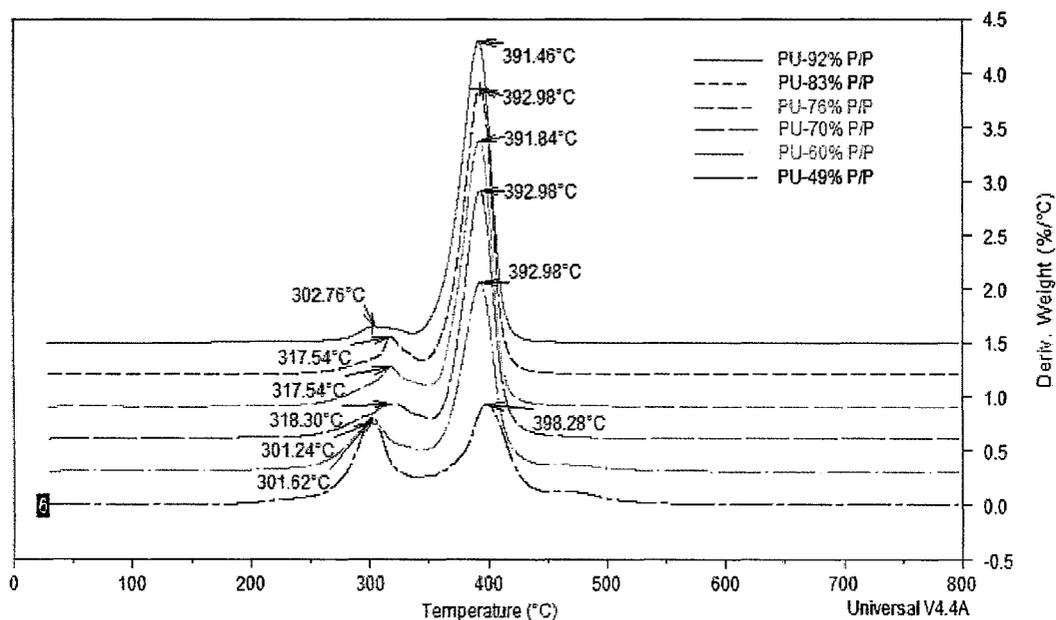


Figura 4.2.3. Análisis de TGA del PU: derivada del % en pérdida de peso vs la temperatura de descomposición.

El tamaño relativo de los picos en el TGA concuerda con la composición de los segmentos dentro del material. A mayor contenido de segmento duro, el porcentaje de la primera curva se hace mayor y, por tanto, el material se degrada más, lo cual está de acuerdo con la literatura que cita que el mayor contenido de segmentos duros en los PU los hace más susceptibles a la degradación térmica⁴².

Las propiedades de los materiales tales como cambio de fases y temperaturas de transición de las diferentes muestras fueron sensadas por medio de la técnica DSC (ver figura 4.2.4). En dicha figura se grafica en la ordenada el flujo de calor de la muestra y en la abscisa el aumento de temperatura realizado. Para comparar las figuras se separaron verticalmente.

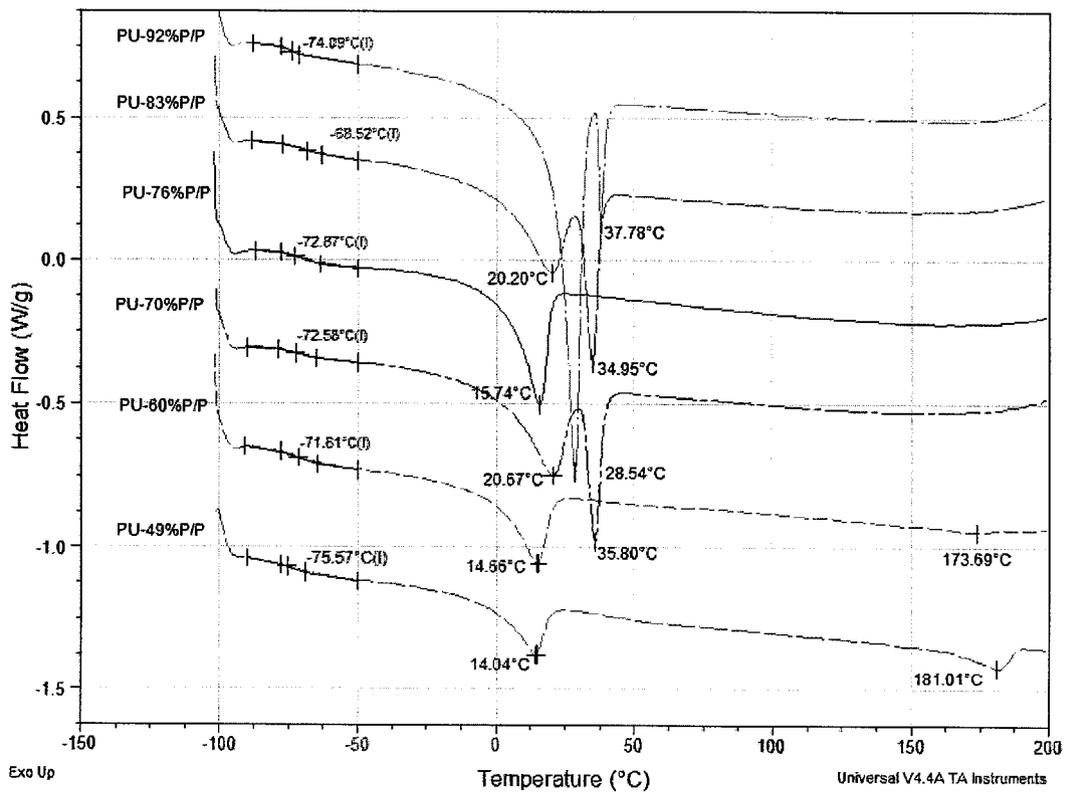


Figura 4.2.4. Análisis de DSC del PU a diferentes concentraciones de segmento blando.

Se observa que hay una ligera transición vítrea entre -68°C y -76°C , región donde se observan las T_g de elastómeros. Analizando el cambio en la capacidad calorífica en ese tramo se observa que la transición correspondiente a la T_g del polímero es muy pequeña. Estos resultados son indicativos de que en todos los ensayos, el material

tiene muy poca movilidad molecular (cambio pequeño de ΔH). Dicha transición es un poco mayor en el PU-76% con respecto a los otros ensayos (figura 4.2.4).

Si bien, cuando la concentración de especies moleculares que dan origen a la transición vítrea es baja, como en este caso, la magnitud de la entalpía correspondiente también lo será. Esto constituye una dificultad de la técnica DSC para detectar este tipo de transiciones vítreas a bajas concentraciones.

A diferencia del análisis por DSC, el DMTA si es más sensible a dichas transiciones vítreas, tal como lo indican las curvas del factor de amortiguamiento ($\text{Tan}\delta$ vs temperatura) en los análisis realizados a las muestras de poliuretanos con porcentajes de segmentos blandos de 83%, 76%, 70% y 60% P/P de segmento blando (ver figuras 4.2.5 y 4.2.6). En estas figuras, también se grafican en las ordenadas el módulo de almacenamiento (E') y el módulo de pérdida (E'') en MPa vs el aumento de la temperatura ($^{\circ}\text{C}$) de la muestra.

Los resultados de DSC (figura 4.2.4) también muestran diferentes transiciones endotérmicas que suceden dentro del material. En el PU-92, 83 y 70%P/P se observan dos picos (alrededor de 20°C y de 35°C), posiblemente debidos a las transiciones por fusión del PTMG y del MDI.

En el PU-49% P/P se observan dos transiciones endotérmicas, una a $14,04^{\circ}\text{C}$ la cual puede asociarse a la fusión del segmento blando y la otra a $181,01^{\circ}\text{C}$ que posiblemente sea debida a la fusión del segmento duro dentro del material. Otra posibilidad es que sea consecuencia de la disociación de productos resultantes de la dimerización de grupos isocianatos tales como las uretidionas mencionadas en los antecedentes (numeral 2.5.5).

La curva por DSC del material PU-76% P/P sólo muestra una transición endotérmica atribuible a la fusión correspondiente al segmento blando. Este mismo material presenta módulo de Young y coeficiente de rigidez menor que los demás.

Debido a la estructura lineal y simétrica del PTMG con enlaces tipo éter, se favorece el empaquetamiento de dichas cadenas y por tanto la formación de zonas cristalinas. El resultado es que en todas las muestras analizadas por DSC se observa la temperatura de fusión de esta zona cristalina (14 a 28°C).

En resumen, el análisis por DSC evidencia un material semicristalino, formado principalmente por dominios cristalinos de segmentos blandos (poliol) y sin evidencia

de zonas cristalinas de los dominios correspondientes a los segmentos duros en PU-92%, 83%, 76% y 70% en el intervalo de temperatura estudiado (-100°C a 200°C). La inter-solubilidad de las fases duras y blandas en elastómeros con bajos contenidos de segmentos duros ya ha sido reportada en la literatura⁴² y se confirma por el corrimiento observado de la T_g en todos los ensayos (figura 4.2.4). En cuanto a los materiales etiquetados como PU-60% y 49% se observa la presencia de una segunda señal endotérmica alrededor de 180° atribuible a las fases duras.

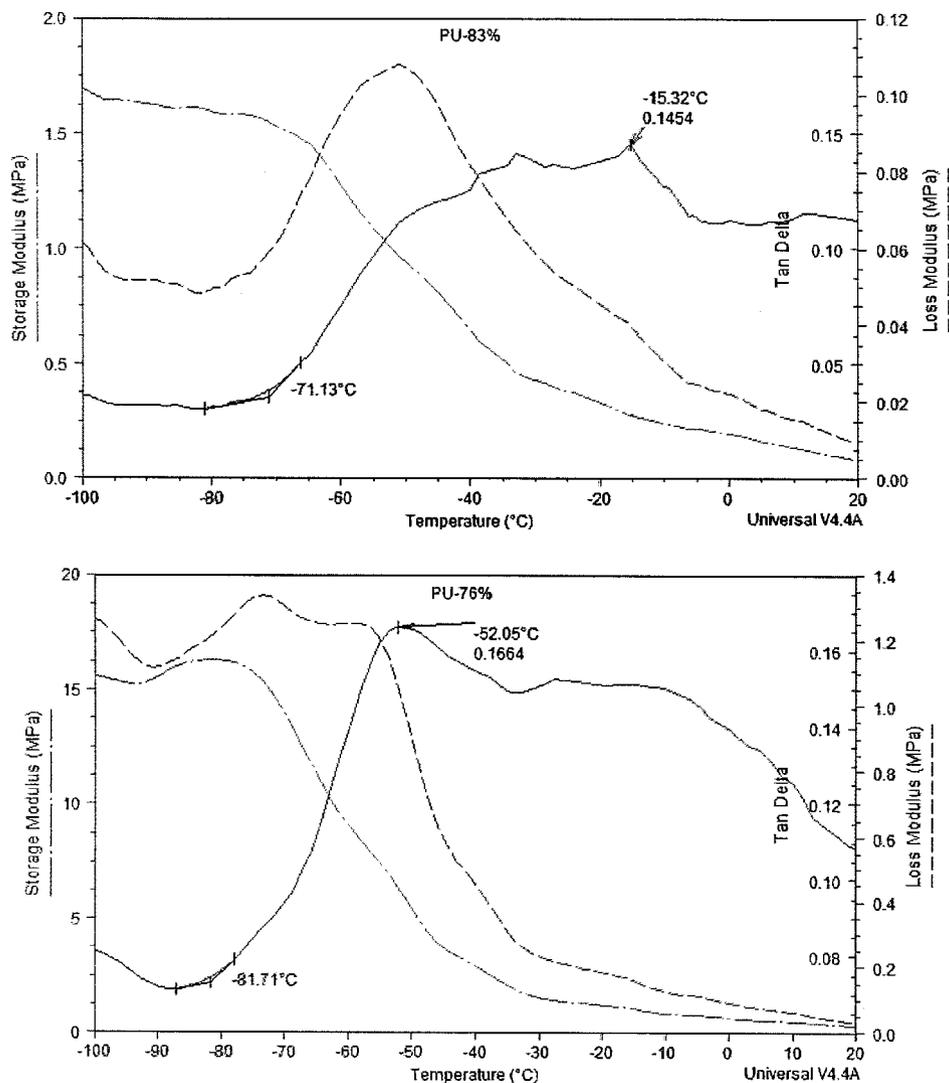


Figura 4.2.5. Análisis DMTA de PU-83% y 76%P/P de segmento blando.

El análisis por DMTA en modo de compresión realizado a las muestras PU-83%, 76%, 70% y 60% se muestra en las figuras 4.2.5 y 4.2.6. En cada gráfica se anotó la temperatura sobre la curva del factor de amortiguamiento ($Tan\delta$) a la cual los valores

de $\tan\delta$ empiezan a aumentar. Las temperaturas de inicio de la transición vítrea están en el intervalo de -82°C a -69°C , las cuales son comparables a la T_g del hule natural (-73°C)⁴⁸.

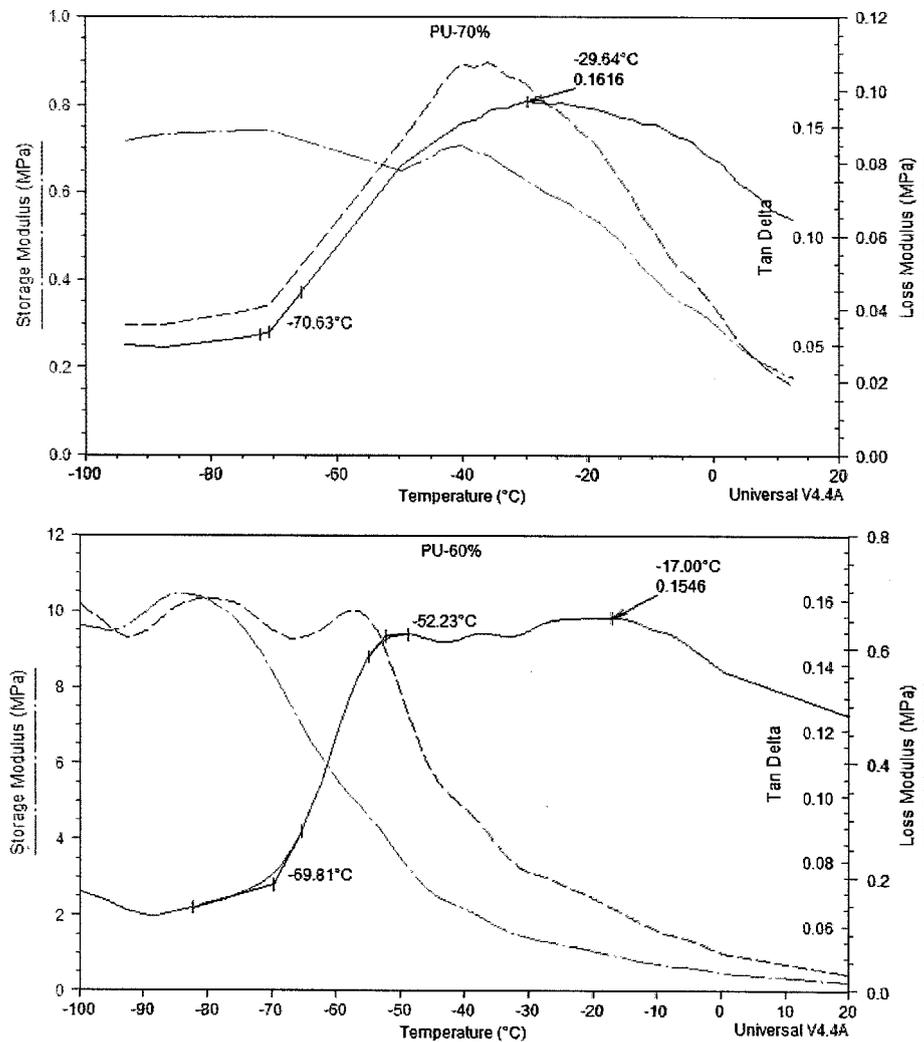


Figura 4.2.6. Análisis DMTA de PU-70% y 60%P/P de segmento blando.

En el caso de PU-76%, el comienzo de la transición vítrea (-82°C , ver figura 4.2.5) es el más bajo con respecto a las de los otros materiales, indicando que en este material se favorece primero la movilidad de las cadenas lineales de PU.

Las T_g de los otros materiales (figura 4.2.4) presentan un ligero aumento al aumentar el contenido de segmento duro. Estos segmentos estarían, por tanto, impidiendo la movilidad de las cadenas del polímero y, en consecuencia, se necesita un poco más de energía térmica para empezar dicha movilidad. El corrimiento de las temperaturas

de transición vítrea hacia valores ligeramente mayores es una indicación de que hay una interacción entre los segmentos duros y blandos que hace que las cadenas lineales flexibles correspondientes al PTMG pierdan un poco su movilidad.

Los valores promedio del factor de amortiguamiento con su respectiva desviación estándar para los 5 diferentes materiales de poliuretano a los cuales fue posible hacerles las pruebas, se muestran en la figura 4.2.7. Comparativamente dichos valores son muy similares y sólo teniendo como base el factor de amortiguamiento no se podría determinar cuál es el mejor material amortiguador de vibraciones. Esta poca variación de $Tan\delta$ en todas las muestras es una indicación de que la movilidad molecular dentro de los PU es muy similar, y que las propiedades macroscópicas de los materiales sintetizados están regidas principalmente por la presencia de zonas cristalinas, mas no de las zonas amorfas.

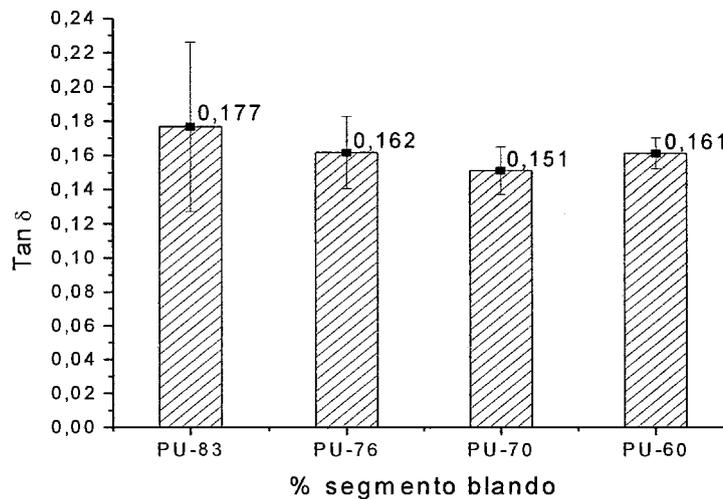


Figura 4.2.7. Valores máximos de $Tan\delta$ y desviación estándar de PU a diferentes concentraciones de segmentos blandos.

La cristalinidad de los segmentos blandos, como se dijo anteriormente, está favorecida por la simetría del PTMG y al fácil empaquetamiento que estas pueden sufrir. Además la presencia de puentes de hidrógeno en cierta forma favorece la cristalinidad, ya que acercan más y con mayor fuerza las cadenas lineales del polímero, impartiendo cierta regularidad y por ende mejorando la cristalinidad dentro del polímero.

Las mejores propiedades mecánicas observadas en los materiales con pesos moleculares más altos también soportan el hecho de que la cristalinidad está

dominando las propiedades del polímero. Cuando las cadenas lineales son más largas, hay una mayor tendencia hacia formar más zonas cristalinas.

En resumen, los valores de $\text{Tan}\delta$ medidos son aproximadamente la mitad de los valores que se necesitarían para materiales aplicados al aire libre ($> 0,3$). Sin embargo, es de resaltar la gran tenacidad, observada en las pruebas de tensión, alcanzada en los materiales PU-83% y 76% con bajos contenidos de isocianato, además de tener el PU-76% los módulos más bajos (figura 4.1.3).

4.3 ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DEL MATERIAL POR IR Y RMN

En la tabla 4.3.1 se asignan las diferentes bandas de IR presentes en las diferentes muestras de PU realizadas diferentes concentraciones de segmento blando. Los espectros absorción de los 6 diferentes ensayos se pueden observar en las figuras 4.3.1 y 4.3.2.

A 3320 cm^{-1} corresponde a la banda de vibración por estiramiento del N-H haciendo puente de hidrógeno con el grupo carbonilo. De la misma forma la vibración (estiramiento) del carbonilo enlazada a H se observa (1700 cm^{-1}) y las dos se corresponden una a la otra, es decir, cuando una aumenta, la otra también al aumentar el % de segmento duro. Lo anterior se encuentra en acuerdo con lo reportado en la literatura, en la cual el área de esta absorción aumenta al aumentar la concentración de segmento duro.

La vibración por estiramiento asimétrico de C-O-C=O, N°15, a $1070\text{-}1080\text{ cm}^{-1}$ evidencia la formación del enlace uretano. Otra evidencia de la formación del grupo uretano son las 3 bandas (N° 11, 12 y 13) que se muestran y explican su correspondencia en la tabla 4.3.1. La banda N°15 no aparece de forma notable en los espectros de IR de los materiales PU-92% y PU-83%, pero a partir de los materiales poliméricos PU-76% hasta PU-49%, su intensidad es tan notoria como la intensidad más cercana de la banda de absorción correspondiente al enlace éter del macrodiol (banda N°14). Es interesante el comportamiento de la banda N°7 correspondiente al grupo carbonilo haciendo puente de hidrógeno. Si observamos el espectro IR del PU-92% y PU-83% en la región del grupo carbonilo, 1730 cm^{-1} , vemos que la banda de absorción por estiramiento libre del grupo C=O (N°6) se diferencia bastante de su homóloga a 1710 cm^{-1} , lo cual nos indica que en estos materiales muy seguramente la

Tabla 4.3.1. Análisis de las bandas de IR presentes en los diferentes materiales de PU.

N°	BANDAS DE IR (literatura)*	experimentales cm ⁻¹	IMPORTANCIA
1	3505-3500cm⁻¹ estiramiento libre N-H	NO	Las cadenas de polímeros están unidas por uniones débiles entre segmentos duros, principalmente debido a puentes de hidrógeno entre el H del N-H y el O del grupo carbonilo. No se puede descartar la presencia de puentes de H entre el N-H y el O del éter presente en el macrodiol.
	3327-3305cm⁻¹ estiramiento N-H, donde el H está haciendo puente con C=O del segmento duro	3320	
	3266-3253cm⁻¹ estiramiento N-H, el H está en puente con el O del éter del segmento blando	?	
2	2942-2922cm⁻¹ estiramiento asimétrico del C-H en CH ₂	2940	Bandas características de la parte hidrocarbonada del poliuretano.
3	2859-2852cm⁻¹ estiramiento simétrico del C-H en CH ₂	2850-2870	
4	2797cm⁻¹ estiramiento simétrico del C-H en -CH ₂ O-	2800	
5	1367cm⁻¹ flexión simétrica fuera del plano del C-H en CH ₂	1370	
6	1735-1720cm⁻¹ estiramiento libre C=O	1730	
7	1715-1681cm⁻¹ estiramiento C=O donde el O está haciendo puente de H (banda amida I)	1710	
8	1602-1598cm⁻¹ estiramiento C=C del anillo bencénico	1600	Bandas características del benceno presente en el isocianato, MDI.
9	1413cm⁻¹ estiramiento C-C del anillo bencénico	1410, 1420	
10	816cm⁻¹ flexión simétrica fuera del plano C-H	815-820	
11	1541-1526cm⁻¹ estiramiento C-N + flexión simétrica en el plano (tijera) N-H (banda amida II)	1540	Evidencia de la formación del enlace C-N, grupo presente en el enlace uretano.
12	1309cm⁻¹ estiramiento C-N + flexión simétrica en el plano (tijera) N-H (banda amida III)	1310	
13	1216cm⁻¹ estiramiento C-N	1210, 1220, 1240	
14	1113-1103cm⁻¹ estiramiento del grupo éter C-O-C	1110	Banda típica del enlace éter del macrodiol.
15	1064cm⁻¹ estiramiento asimétrico del grupo éter C-O-C del segmento duro (C-O-C=O)	1070-1080	Evidencia de la formación del grupo uretano en el polímero.

* *Infrared Spectroscopic Atlas of Polyurethane*, James G. Dillon, Technomic Publishing Co., Inc., 1989, pág. 152; *European Polymer Journal* 38 (2002) 1029-1048, pág. 1044; *European Polymer Journal* 43 (2007) 1402-1414, pág. 1407.

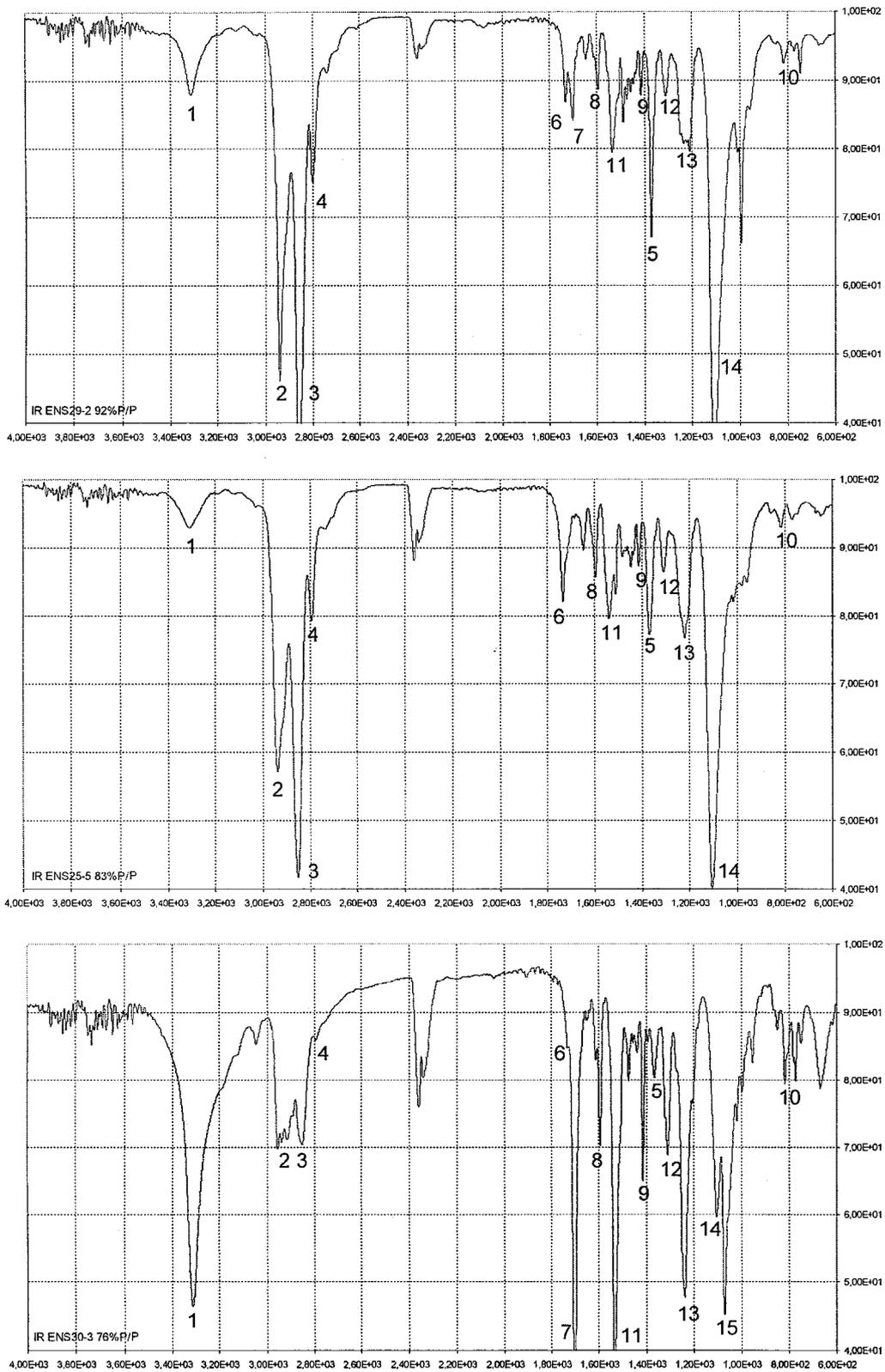


Figura 4.3.1. Espectros de IR del PU a 92% P/P, 83% P/P y 76% P/P en concentración del segmento blando.

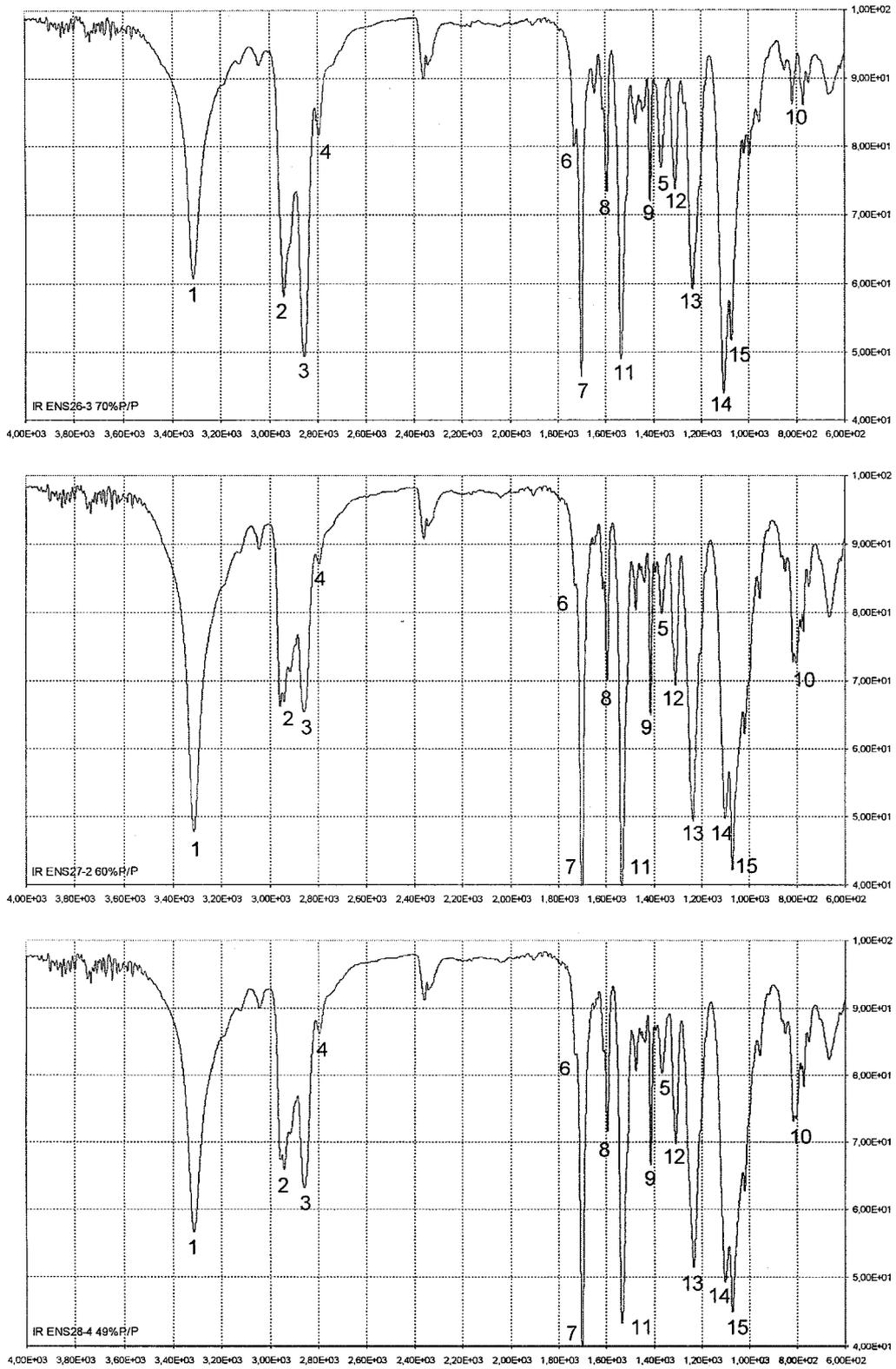


Figura 4.3.2. Espectros de IR del PU a 70% P/P, 60% P/P y 49% P/P en concentración del segmento blando.

formación de los puentes de H se halla en muy baja proporción, correspondiendo con la baja estequiometría del MDI usado en estos ensayos. En los demás materiales esta banda es intensa y se corre ligeramente hacia energías bajas de vibración hasta una posición de 1710 cm^{-1} (N°7).

La absorción que aparece a $2340\text{-}2360\text{ cm}^{-1}$ corresponde a la vibración del CO_2 y no debe confundirse con la vibración (que no aparece en ningún espectro IR) del grupo isocianato.

En la figura 4.3.3 se muestra el espectro de protones realizado a la probeta PU-83% P/P en forma de gel. Los espectros de protones de los demás ensayos se pueden observar en los anexos (figuras A5, A6 y A7).

Los dos principales picos que se observan en todos los espectros de protones son asignados a las resonancias de los hidrógenos del macrodiol, PTMG. Los picos a 1,53 y 3,32 ppm corresponden a las resonancias de los 4 protones de los metilenos internos y a los dos protones unidos al carbono α del grupo éter en el macrodiol respectivamente.

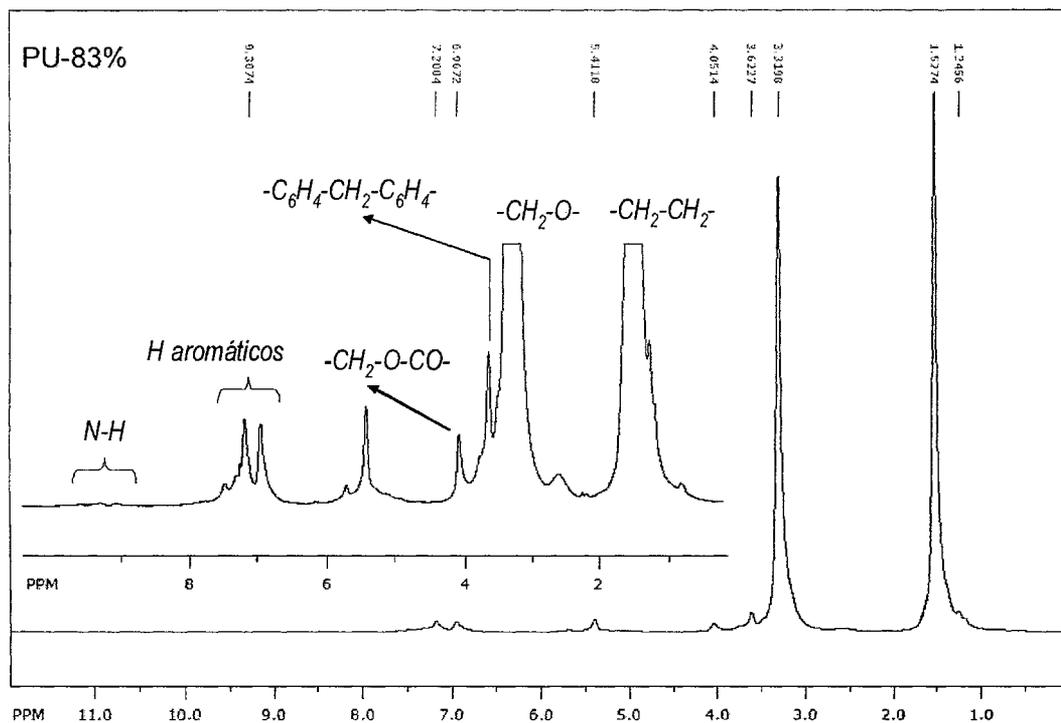


Figura 4.3.3. Espectro de ^1H - RMN del PU a 83% P/P en concentración del segmento blando.

La resonancia de los protones unidos al carbono α del grupo uretano a 4,05 ppm es una indicación de que el enlace uretano se ha formado. La intensidad de la resonancia del protón del grupo uretano (9,31 ppm) es muy baja pero aún así la señal se observa en todos los espectros, excepto en el PU-92%.

De la misma forma el espectro de ^{13}C de la misma muestra nos indica los dos tipos principales de carbono presente en el material, los correspondientes a los carbonos del macrodiol en las posiciones 26,4 y 70,5 ppm tal como se muestra la figura 4.3.4. También se alcanza a observar la resonancia de baja intensidad del C del grupo uretano a 129,2 ppm. La presencia en todos los espectros de ^{13}C de esta señal indica que el grupo uretano se está formando en todos los materiales sintetizados.

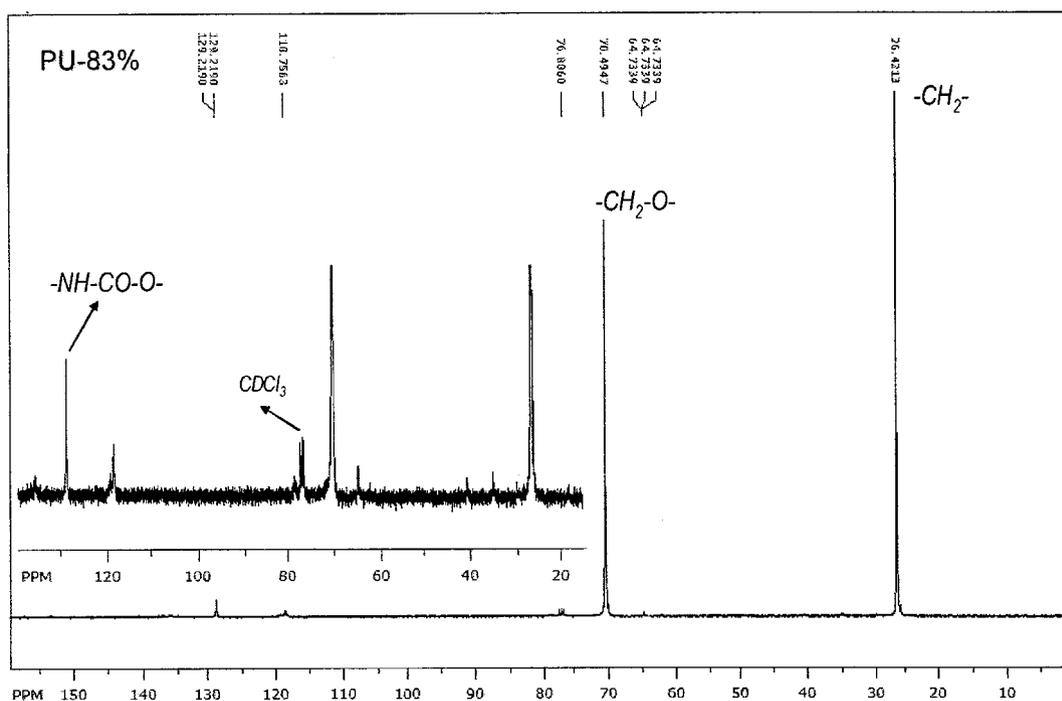


Figura 4.3.4. Espectro de ^{13}C - RMN del PU a 83% P/P en concentración del segmento blando.

En general, el análisis de los espectros por RMN muestra que la intensidad de las resonancias del macrodiol domina los espectros. Dichas intensidades son bastante altas en comparación a las intensidades correspondientes que provienen de la formación del grupo uretano.

Los demás espectros de ^{13}C se pueden ver en los anexos (figuras A8, A9 y A10).

CAPÍTULO 5- CONCLUSIONES

- ✓ Se determinaron las condiciones experimentales para la formación de un tipo de poliuretano lineal elastomérico. Estas se ilustran en la fig 3.2.2.2. Variando las estequiometrías se obtuvieron materiales frágiles (PU-92%), flexibles (PU-83% y 76%) y rígidos (PU-70%, 60% y 49%). El enlace uretano se confirmó por los espectros de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear tomados a todos los tipos de materiales.
- ✓ De los materiales obtenidos, el que tiene mejores características amortiguantes de la vibración es el PU-76% P/P de segmento blando (sintetizado con 1 mol de politetrametilenglicol (PTMG), 3 mol de 4,4'-metilenbis(fenilisocianato) (MDI) y 2 mol de 1,4-butanodio (BD)), ya que posee los valores más bajos de los módulos (módulo de Young y coeficiente de rigidez), de acuerdo a los análisis mecánicos de tensión y compresión realizados.
- ✓ El material con mejores propiedades mecánicas, tales como tenacidad, mayor tensión máxima y mayor deformación antes de su rompimiento, corresponde al poliuretano, PU-83% P/P, sintetizado con 1 mol de politetrametilenglicol (PTMG), 2 mol de 4,4'-metilenbis(fenilisocianato) (MDI) y 1 mol de 1,4-butanodio (BD). El segundo mejor material, respecto a estas propiedades, corresponde al PU-76% P/P.
- ✓ Todos los materiales sintetizados están formados estructuralmente por una pequeña zona amorfa y por grandes zonas con cierto orden estructural, de acuerdo a los análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC), en el intervalo de temperatura estudiado (-100°C a 200°C). Dichas zonas son evidentes por las transiciones endotérmicas, de los segmentos blandos (de 14°C a 21°C) y duros (de 173°C a 181°C), presentes en las gráficas de DSC. Por lo tanto, los materiales sintetizados se consideran semicristalinos. Los materiales, PU-92%, 83%, 76% y 70% no evidencian zonas cristalinas correspondientes a los segmentos duros, mientras que los materiales poliméricos PU-60% y 49% sí las presentan.

- ✓ Se puede afirmar que en los materiales PU-60% y 49% hay una separación de fases; las formadas por los segmentos blandos y duros, de acuerdo a las gráficas de los análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC). La separación de fases es mucho más evidente en el poliuretano con mayor contenido de segmento duro, PU-49%.
- ✓ El empaquetamiento de las cadenas lineales del segmento blando se favorece debido a la simetría de la cadena lineal del politetrametilenglicol. Este empaquetamiento forma las transiciones endotérmicas que se observan en las gráficas de los análisis por calorimetría diferencial de barrido, DSC.
- ✓ Las temperaturas de transición vítrea, de los materiales de poliuretano sintetizados, se encuentran en el intervalo de -76°C a -68°C de acuerdo a los análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- ✓ El material PU-76% empieza la transición vítrea a la temperatura más baja (-82°C) de acuerdo a las gráficas del factor de amortiguamiento vs. temperatura en los análisis térmico mecánico dinámico (DMTA). Esto indica que en este material se favorece primero la movilidad de las cadenas lineales de poliuretano con respecto a los otros materiales sintetizados.
- ✓ La estabilidad térmica de los materiales se ve favorecida por la utilización de bajas concentraciones de isocianato y extensor de cadena, los cuales forman los segmentos duros.
- ✓ Los valores medidos del factor de amortiguamiento ($\text{Tan}\delta$: 0,15 – 0,18) son aproximadamente la mitad de los valores que se necesitarían para materiales amortiguadores de vibración usados al aire libre ($\text{Tan}\delta > 0,3$). Por lo tanto, los materiales sintetizados aún no presentan las suficientes propiedades requeridas para ser aplicados como materiales AV.
- ✓ En todos los ensayos, hay poca variación en los valores promedio del factor de amortiguamiento ($\text{Tan}\delta$), por lo tanto, sólo teniendo como base estos valores, no se podría determinar cuál es el mejor material amortiguador de vibraciones.

- ✓ En cuanto a la toxicidad de los materiales, debida a la presencia de grupos isocianatos, se puede afirmar que es baja ó nula, ya que no se observa la banda de absorción en el infrarrojo del grupo isocianato en los materiales sintetizados.

RECOMENDACIONES

- Para evitar que los segmentos blandos formen zonas cristalinas, se podría usar algún tipo de plastificante. El plastificante no sólo reduciría el empaquetamiento de las cadenas lineales del segmento blando sino que también aumentaría el volumen libre del material, lo que a su vez, haría al material más blando. Los plastificantes no sólo podrían ser moléculas pequeñas usadas como aditivos en bajas concentraciones, sino que también, podrían ser cadenas poliméricas incompatibles con las cadenas del macrodiol.
- Para mejorar la sensibilidad y los resultados de los análisis térmicos mecánico dinámico, se recomienda usar muestras con un espesor mayor de 1,4 mm. Para lograr mayor espesor se tendría que cambiar las dimensiones del molde usado en este trabajo.

ANEXOS

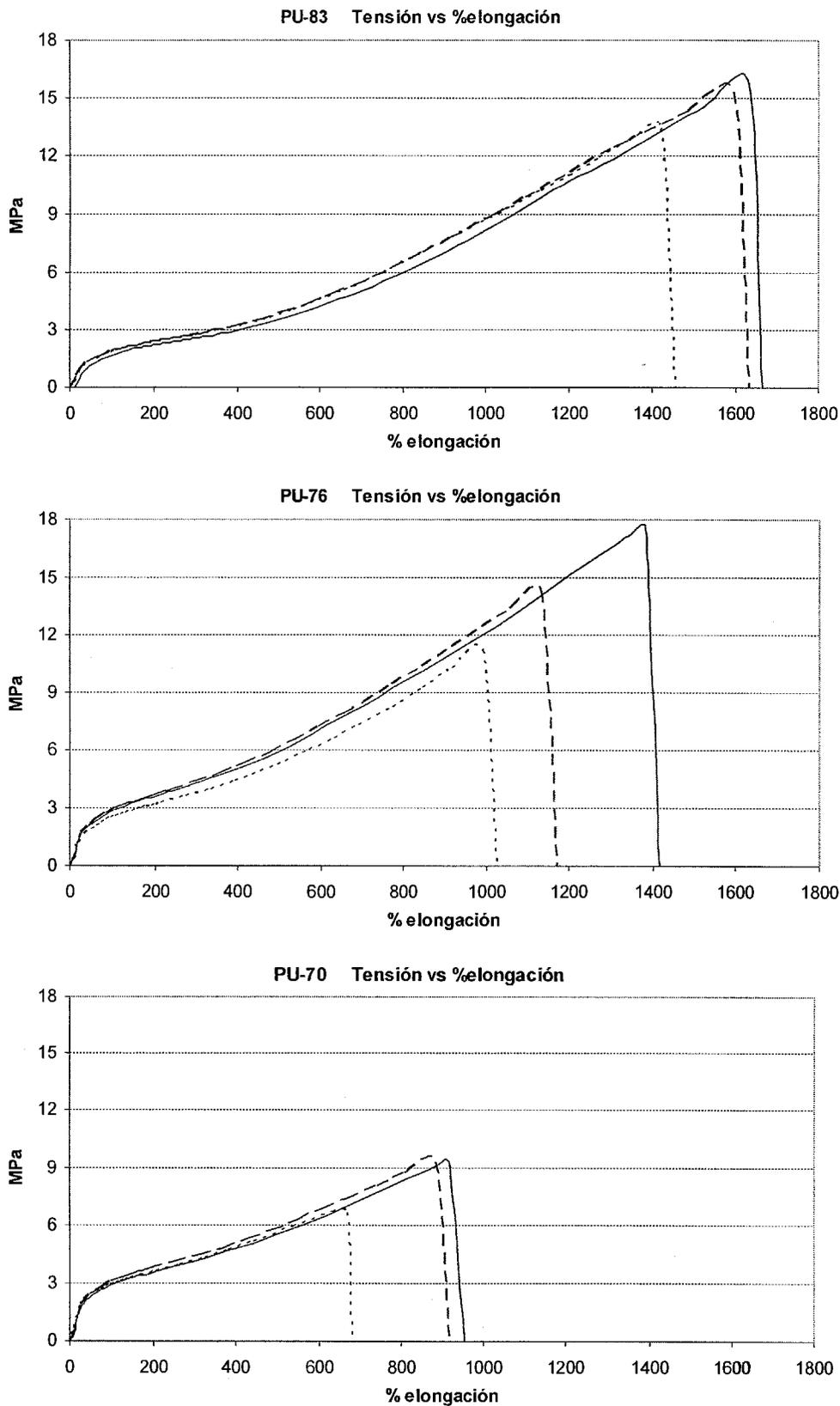


Figura A.1. Ensayos de Tensión de 3 tipos de PU: 83, 76 y 70% P/P de segmento blando.

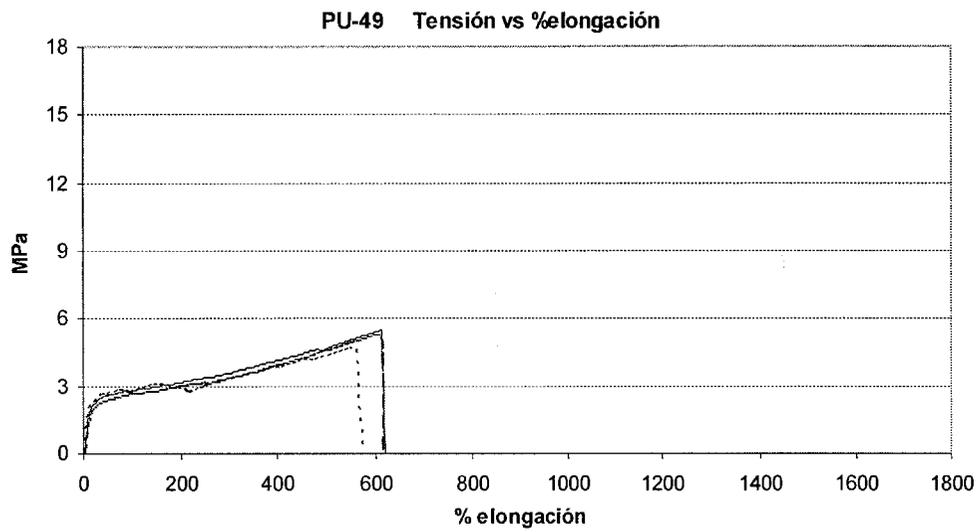
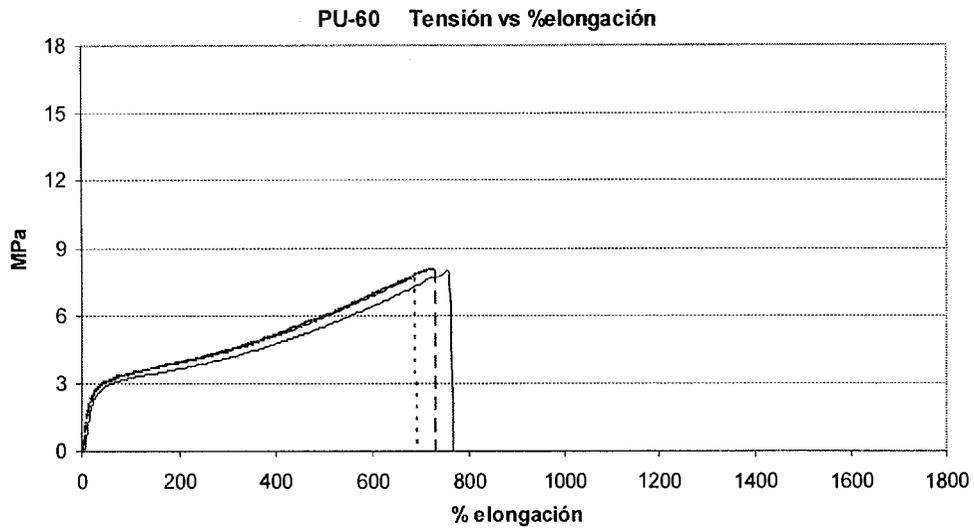


Figura A.2. Ensayos de Tensión de 2 tipos de PU: 60, y 49% P/P de segmento blando.

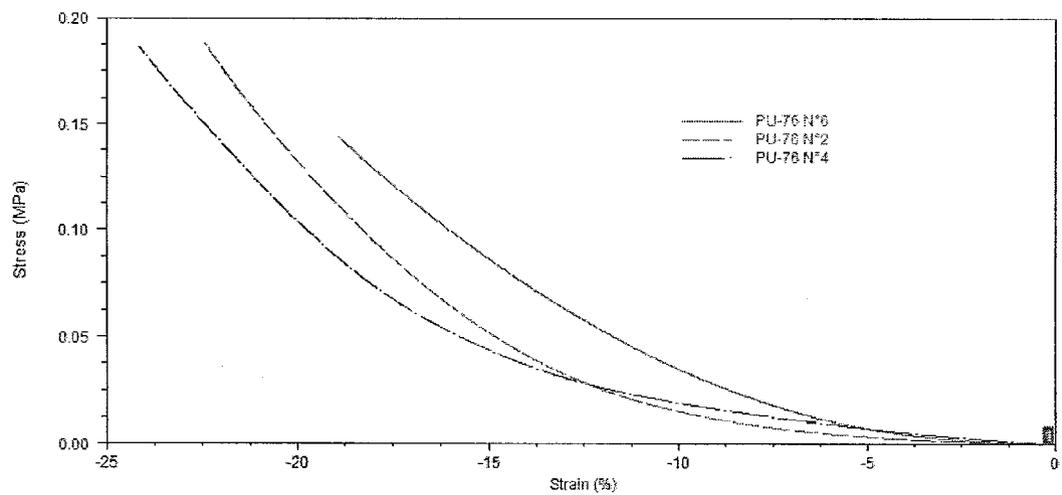
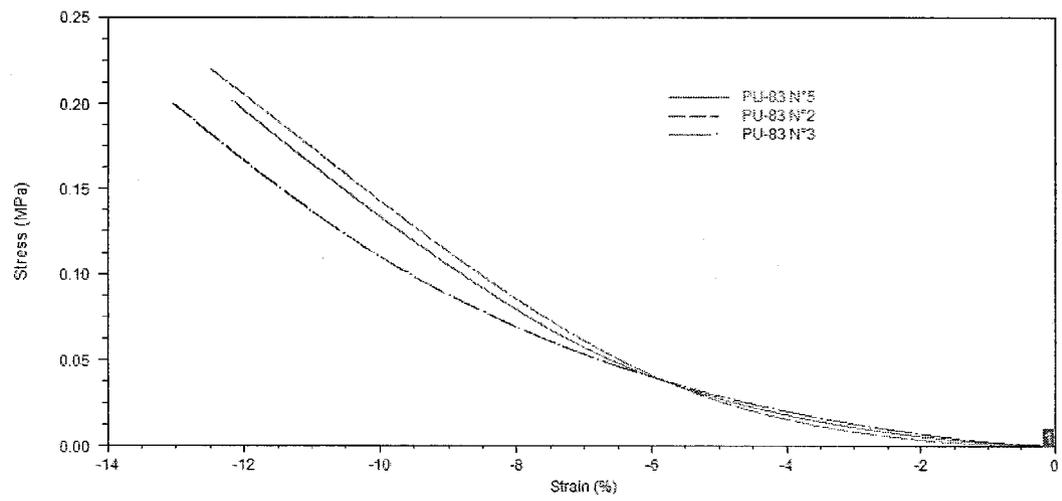
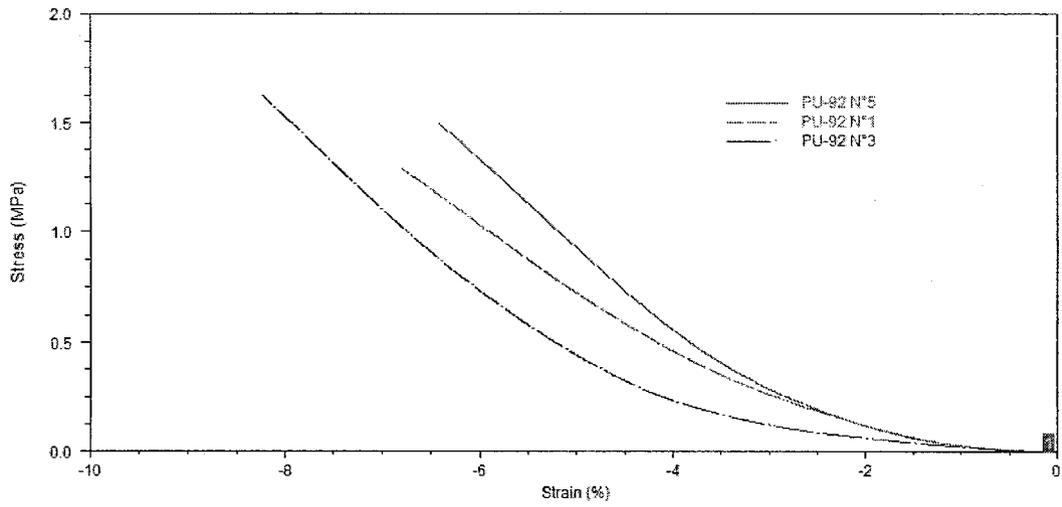


Figura A.3. Ensayos de Compresión de 3 tipos de PU: 92, 83 y 76% P/P de segmento blando.

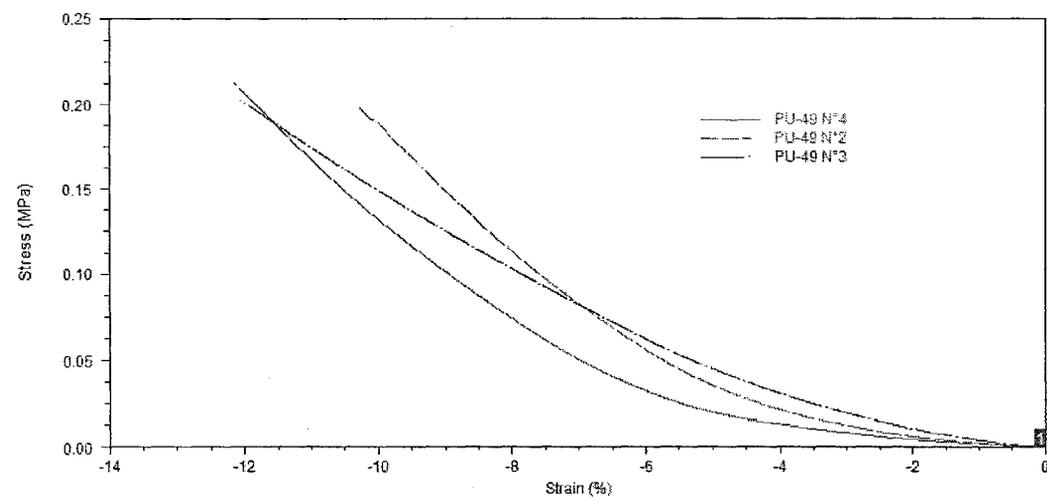
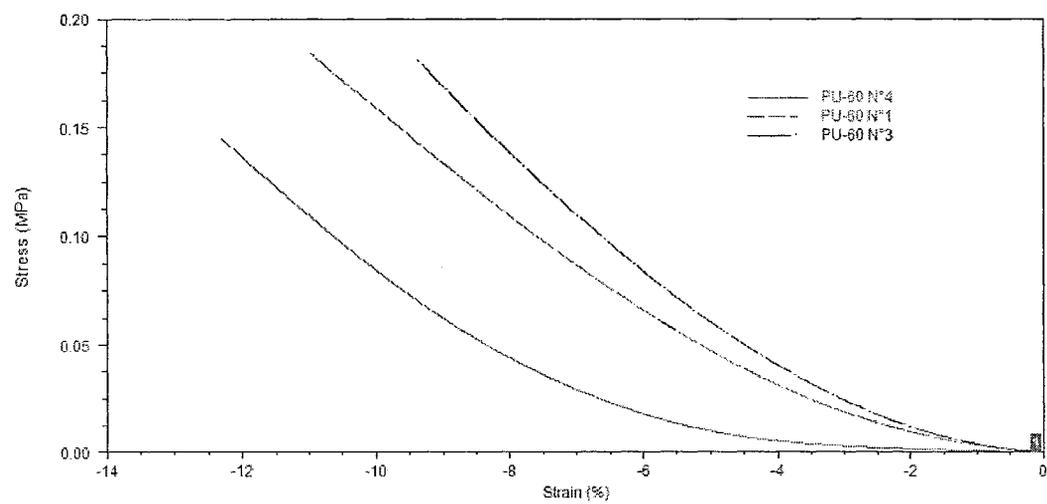
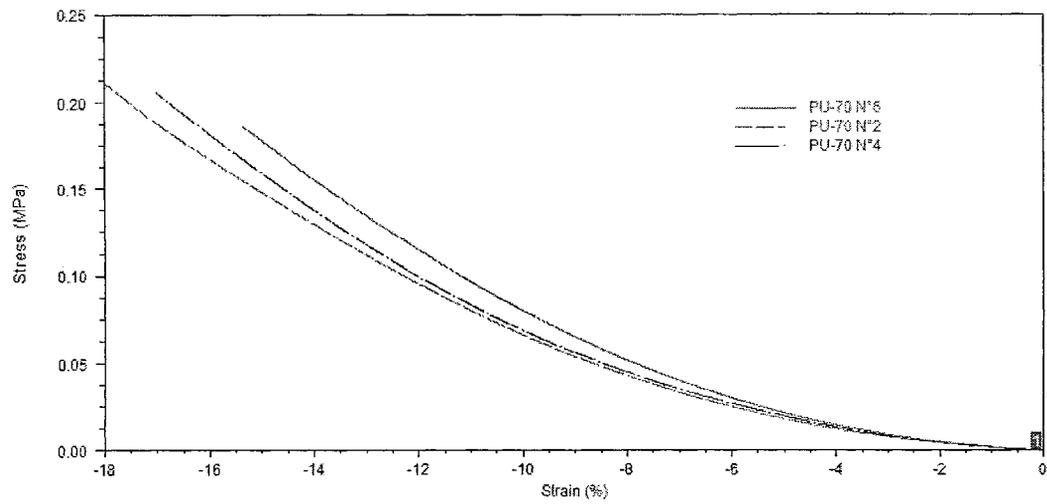


Figura A.4. Ensayos de Compresión de 3 tipos de PU: 70, 60 y 49% P/P de segmento blando.

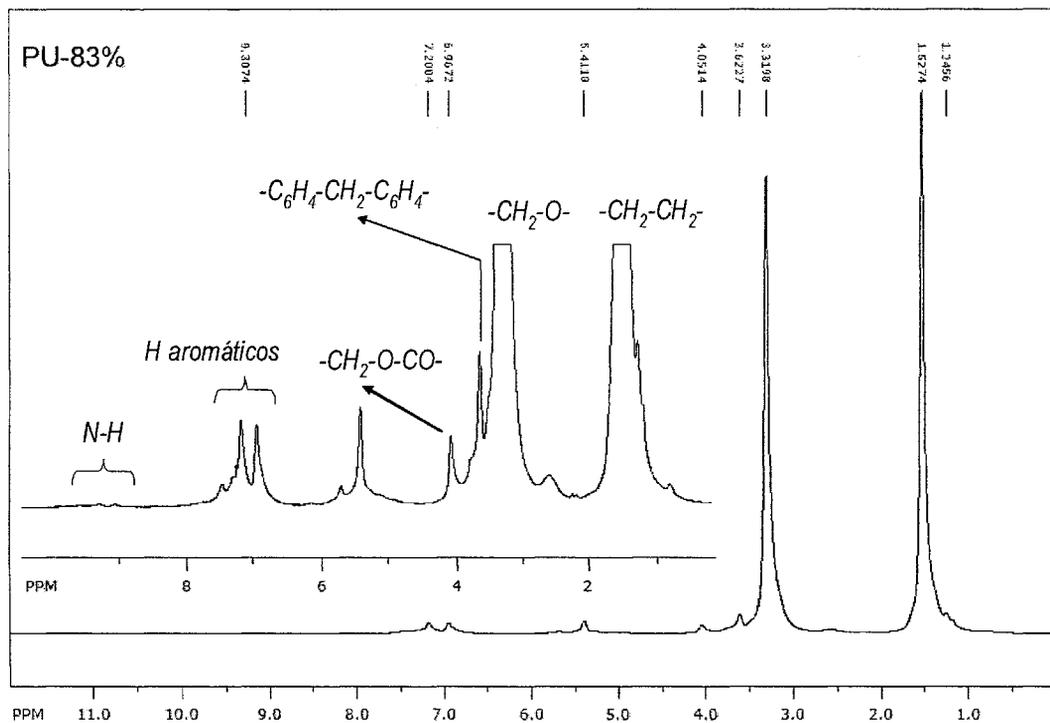
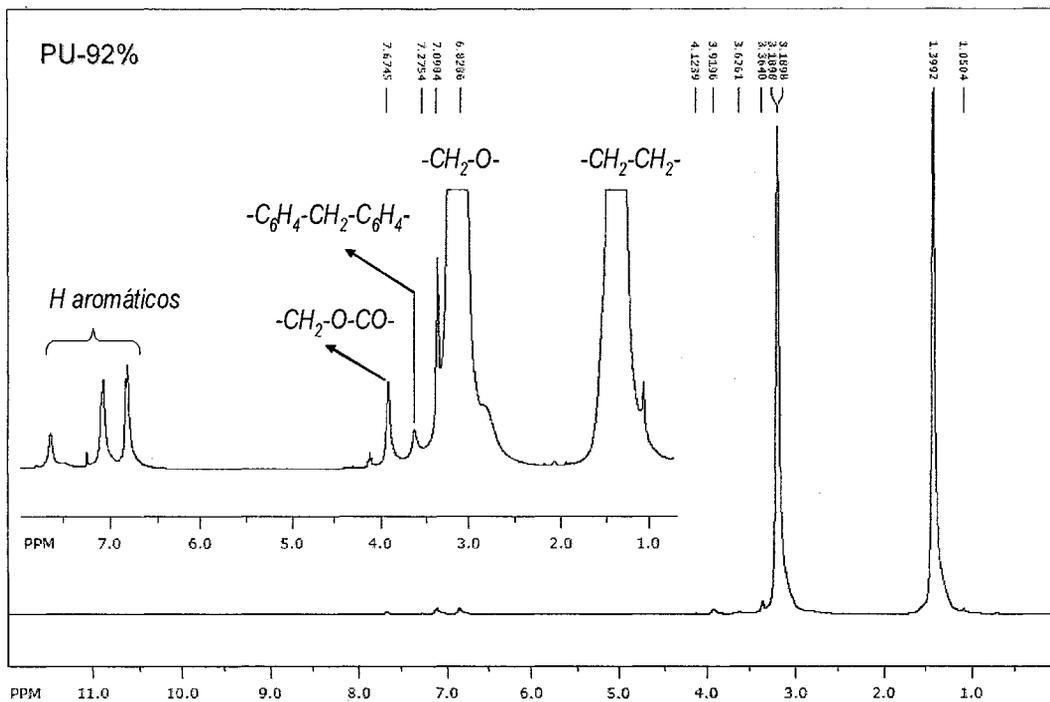


Figura A.5. Espectros de 1H -RMN de PU-92% y 83% P/P en concentración de segmento blando.

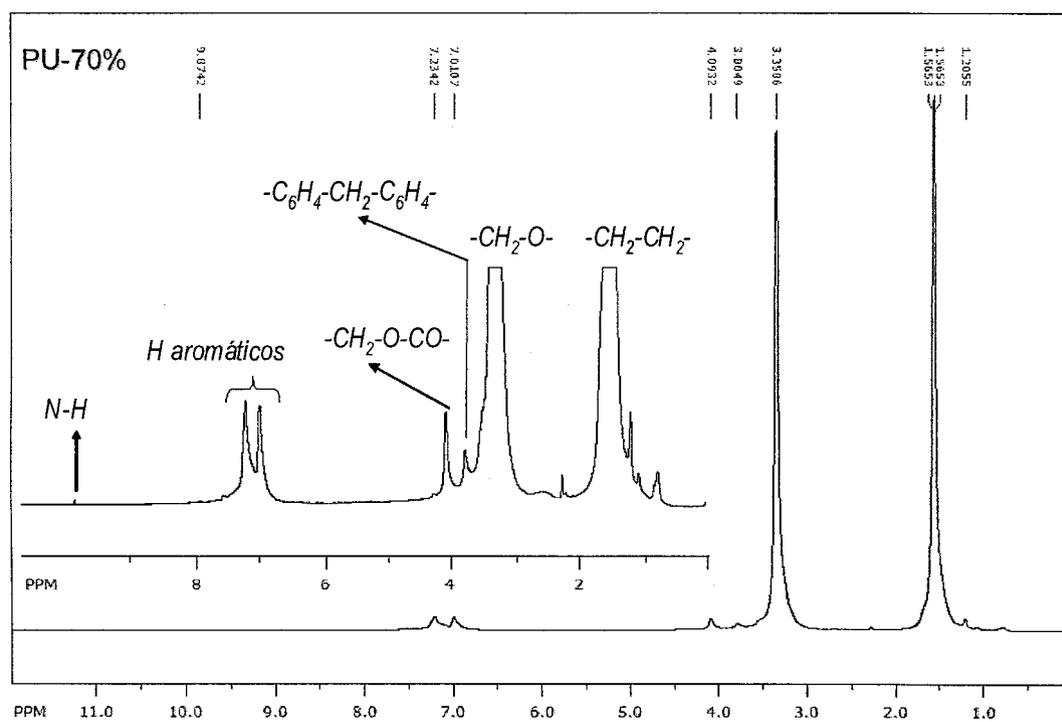
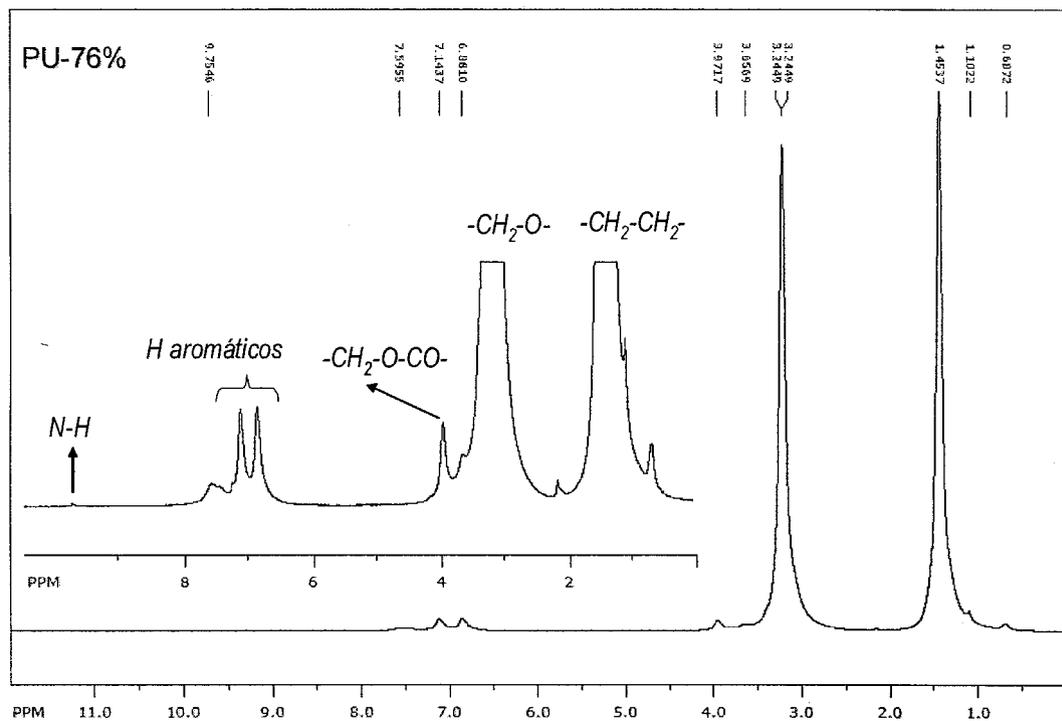


Figura A.6. Espectros de ¹H -RMN de PU-76% y 70% P/P en concentración de segmento blando.

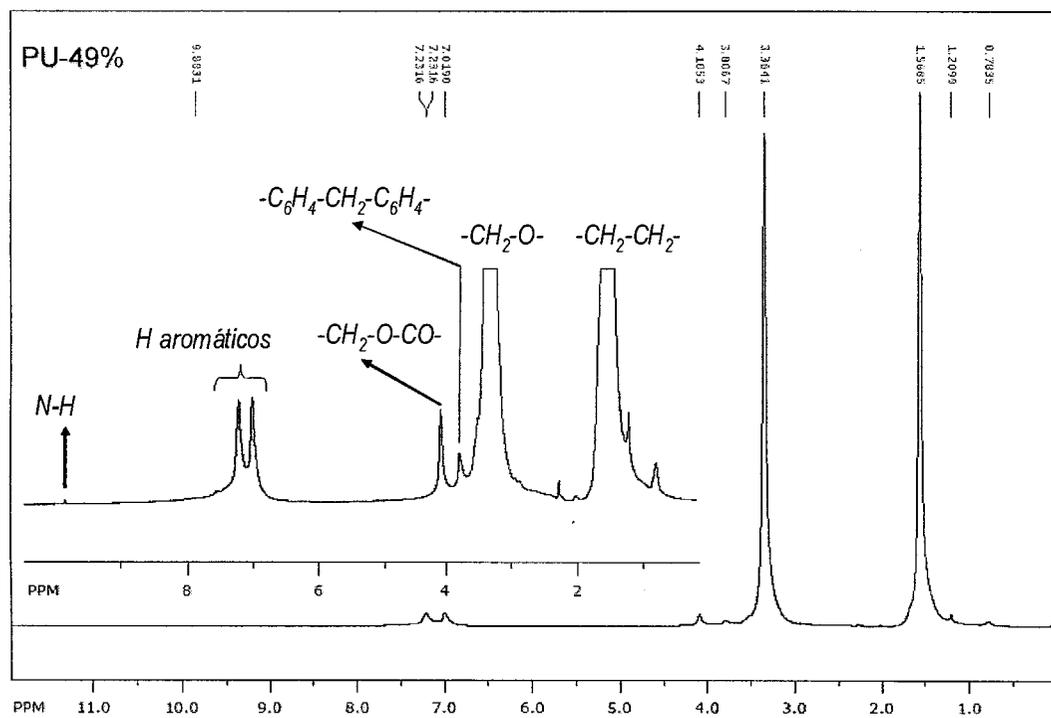
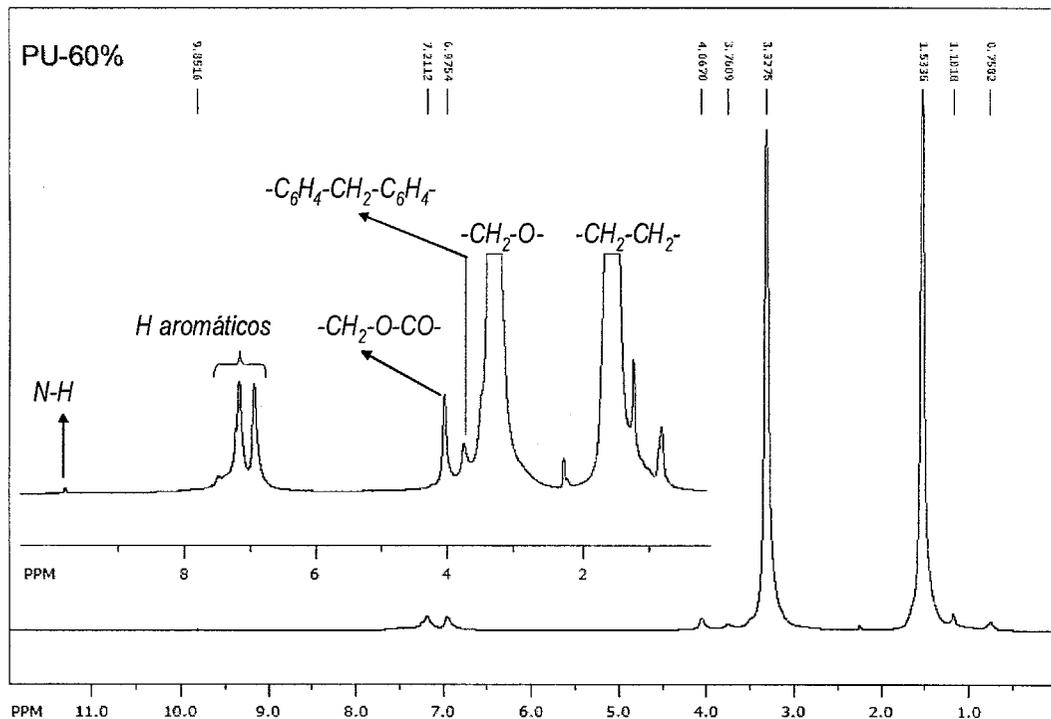


Figura A.7. Espectros de 1H -RMN de PU-60% y 49% P/P en concentración de segmento blando.

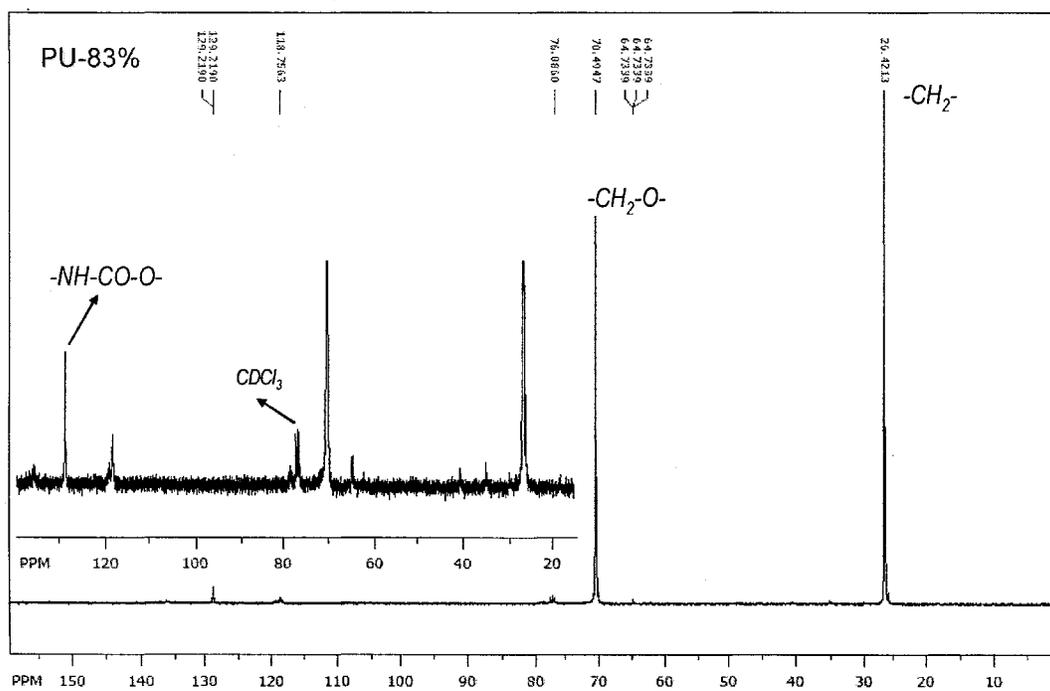
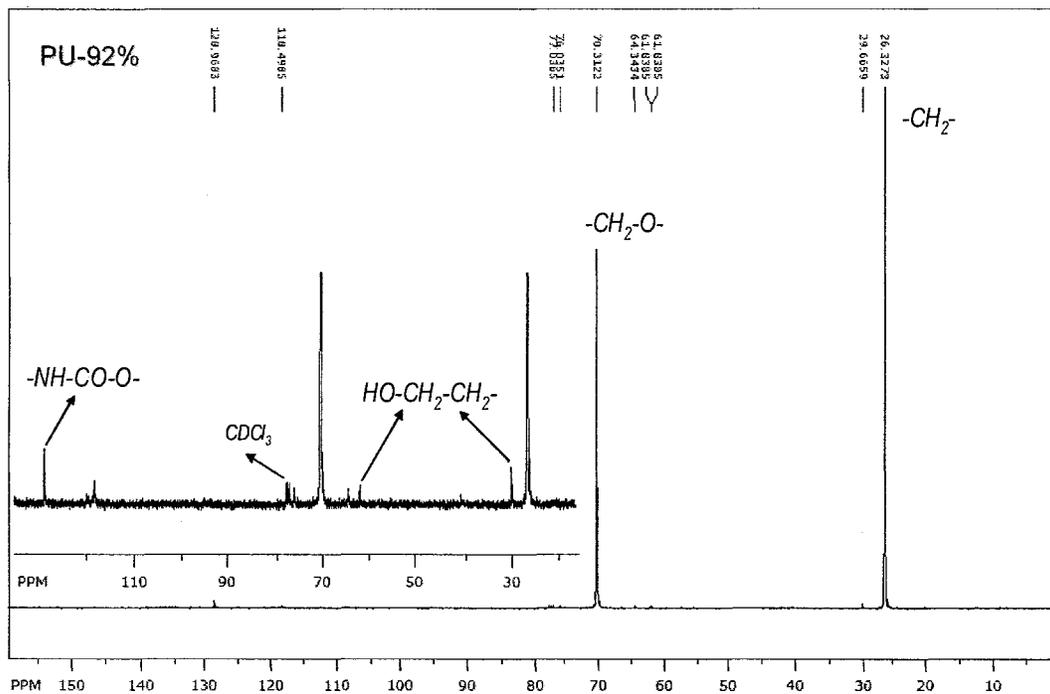


Figura A.8. Espectros de ¹³C - RMN de PU-92% y 83% P/P en concentración de segmento blando.

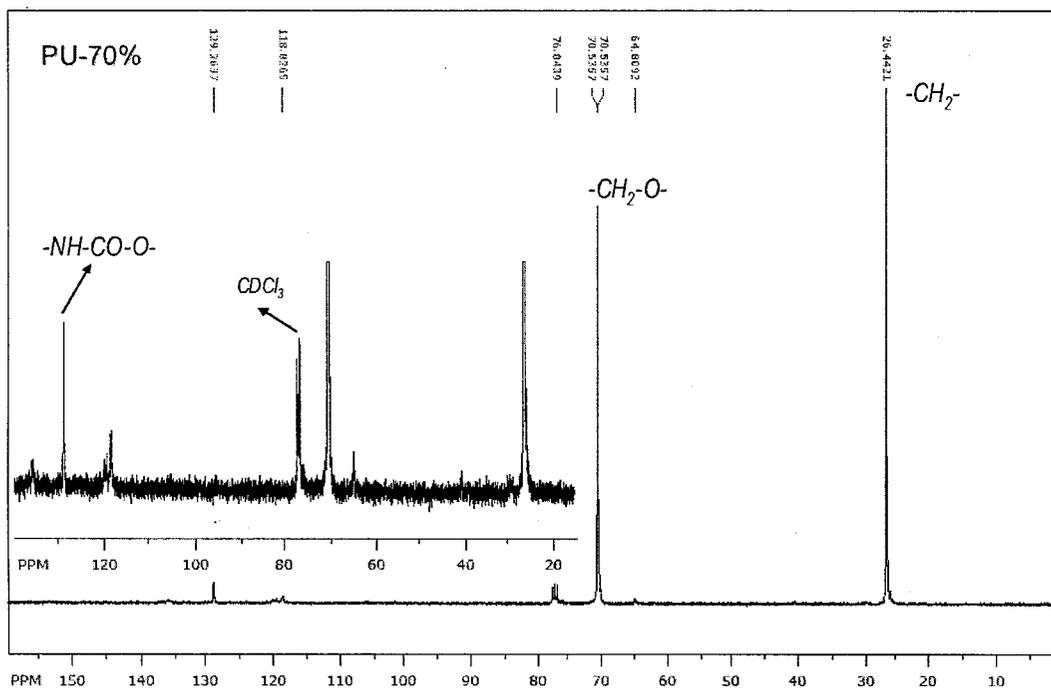
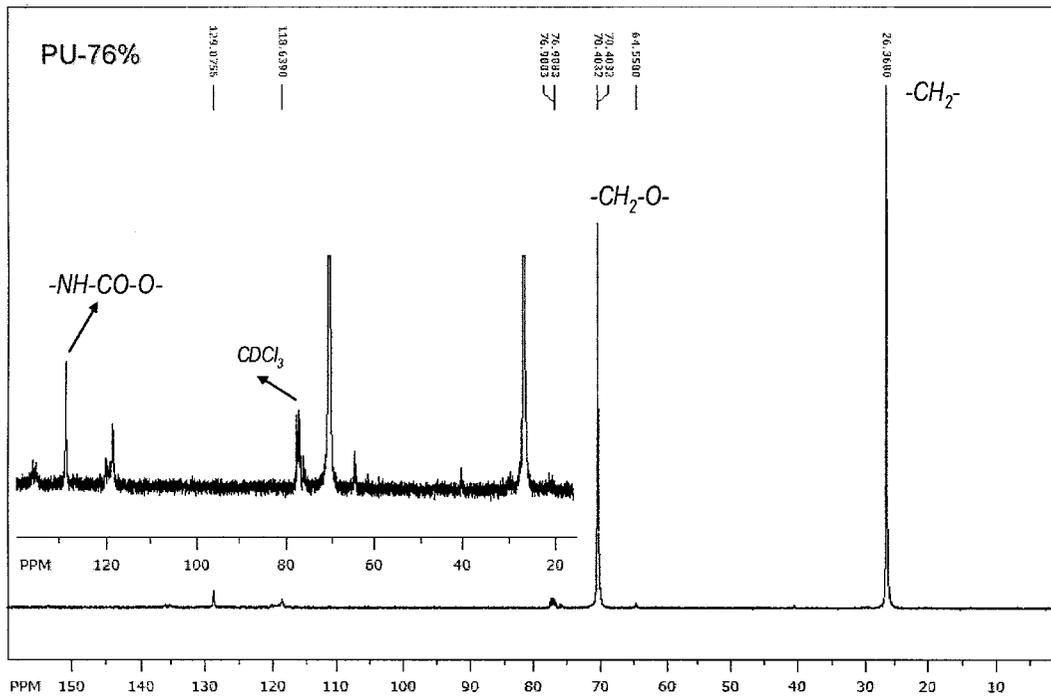


Figura A.9. Espectros de ¹³C - RMN de PU-76% y 70% P/P en concentración de segmento blando.

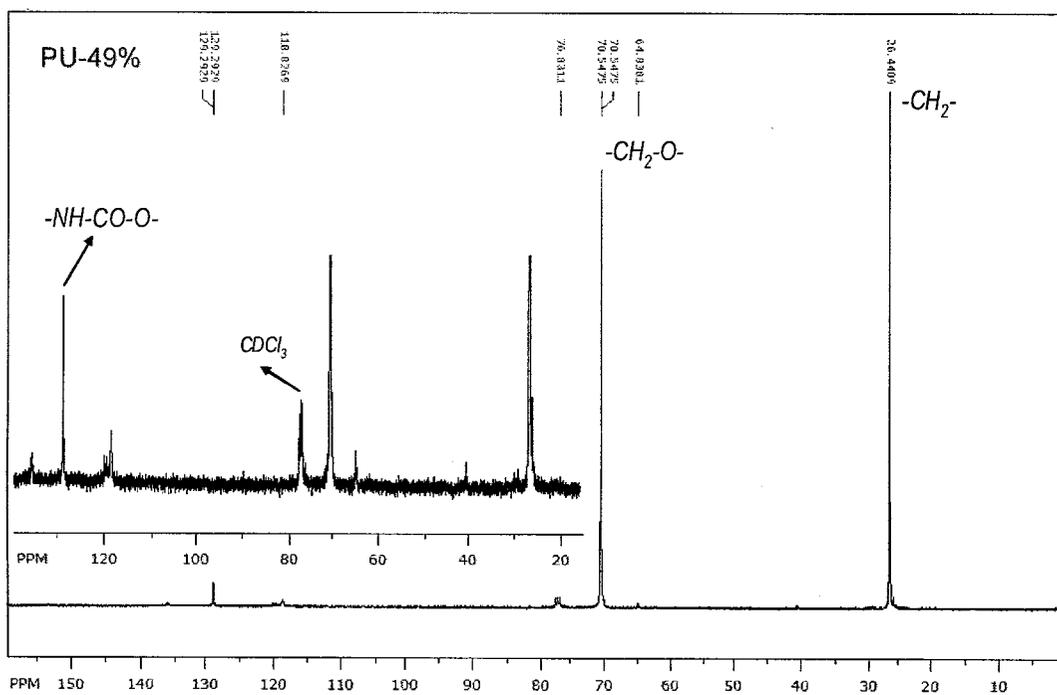
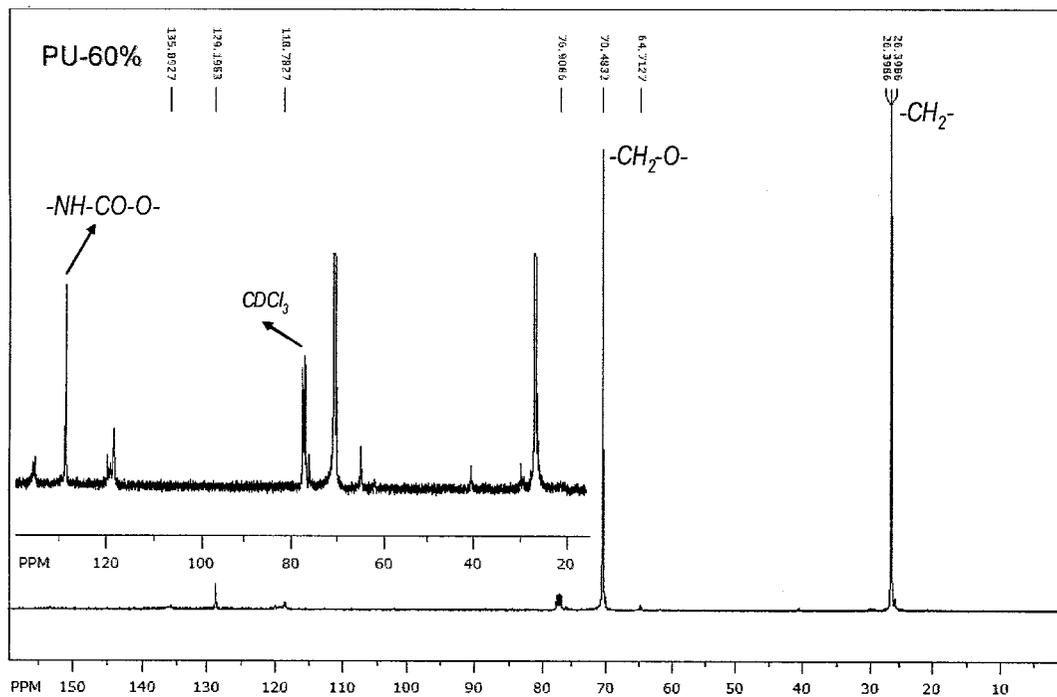


Figura A.10. Espectros de ¹³C - RMN de PU-60% y 49% P/P en concentración de segmento blando.

REFERENCIAS

-
- ¹ Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo, Jeanne Mager Stellman, Madrid, Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales, 1998, Capítulo 5 – Vibraciones.
- ² MAHBUB, M.H., YOKOYAMA, K., LASKAR M.S., INOUE, M., TAKAHASHI, Y., YAMAMOTO, S., HARADA, N., 2007. Assessing the Influence of Antivibration Glove on Digital Vascular Responses to Acute Hand-arm Vibration. *Journal of Occupational Health*, **49**, pp. 165-171.
- ³ Norma Oficial Mexicana NOM-024-STPS-2001, Vibraciones-Condiciones de Seguridad e Higiene en los Centros de Trabajo.
- ⁴ Organización Internacional de Normalización (ISO). 1986. Mechanical Vibration-Guidelines for the Measurement and the Assessment of Human Exposure to Hand-Transmitted Vibration. ISO 5349.
- ⁵ Organización Internacional de Normalización (ISO). 1996. Mechanical vibration and shock – Hand-arm vibration – Method for the measurement and evaluation of the vibration transmissibility of gloves at the palm of the hand. ISO 10819 (E).
- ⁶ MARÍN, J.S.H., 2008. Caracterización de un material antivibración para protección de las extremidades superiores. Tesis de licenciatura, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.
- ⁷ EL-AASSER, M.S., HU, R., DIMONIE, V.L. and SPERLING, L.H., 1999. Morphology, design and characterization of IPN-containing structured latex particles for damping applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **153**(1-3), pp. 241-253.
- ⁸ CHIU, H.T., WU, J.H. and SHONG, Z.J., 2005. Dynamic properties of rubber vibration isolators and antivibration performance of nanoclay-modified PU/PEL blends system. *Polymer Engineering and Science*, **45**(4), pp. 539-548.

-
- ⁹ KUZAK, S.G. and SHANMUGAM, A., 1999. Dynamic mechanical analysis of fiber-reinforced phenolics. *Journal of Applied Polymer Science*, **73**(5), pp. 649-658.
- ¹⁰ VELAYUDHAN, S., RAMESH, P., VARMA, H.K. and FRIEDRICH, K., 2005. Dynamic mechanical properties of hydroxyapatite-ethylene vinyl acetate copolymer composites. *Materials Chemistry and Physics*, **89**(2-3), pp. 454-460.
- ¹¹ PERERA, M.C.S., 1999. Structure and dynamics of MG rubber studied by dynamic mechanical analysis and solid-state NMR. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **37**(11), pp. 1141-1153.
- ¹² CHIU, H.T., WU, J.H. and SHONG, Z.J., 2006. Dynamic Properties of Rubber Vibration Isolators and Antivibration Performance of a Nanoclay-Modified Silicone / Poly(propylene oxide)-Poly (ethylene oxide) Copolymer with 20 wt% LiClO₄ Blend System. *Journal of Applied Polymer Science*, **101**, pp. 3713-3720.
- ¹³ MOK, M.M., KIM, J. and TORKELSON, J.M., 2008. Gradient copolymers with broad glass transition temperature regions: Design of purely interphase compositions for damping applications. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **46**(1), pp. 48-58.
- ¹⁴ LI, F. and LAROCK, R.C., 2002. New soybean oil-styrene-divinylbenzene thermosetting copolymers-IV. Good damping properties. *Polymers for Advanced Technologies*, **13**(6), pp. 436-449.
- ¹⁵ HU, R., DIMONIE, V.L., EL-AASSER, M.S., PEARSON, R.A., HILTNER, A., MYLONAKIS, S.G. and SPERLING, L.H., 1997. Multicomponent latex IPN materials: 2. Damping and mechanical behavior. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **35**(10), pp. 1501-1514.
- ¹⁶ LI, F., PERRENOUD, A. and LAROCK, R.C., 2001. Thermophysical and mechanical properties of novel polymers prepared by the cationic copolymerization of fish oils, styrene and divinylbenzene. *Polymer*, **42**(26), pp. 10133-10145.

-
- ¹⁷ LI, F. and LAROCK, R.C., 2000. Thermosetting Polymers from Cationic Copolymerization of Tung Oil: Synthesis and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, **78**, pp. 1044-1056.
- ¹⁸ LI, F. and LAROCK, R.C., 2001. New soybean oil-styrene-divinylbenzene thermosetting copolymers. I. Synthesis and Characterization. *Journal of Applied Polymer Science*, **80**, pp. 658-670.
- ¹⁹ LI, F., LAROCK, R.C., MARKS, D.W., PACHA, C.M., 2001. Synthesis of Thermoset Plastics by Lewis Acid Initiated Copolymerization of Fish Oil Ethyl Esters and Alkenes. *Journal of Applied Polymer Science*, **81**, pp. 2001-2012.
- ²⁰ LI, F., LAROCK, R.C., 2000. New soybean oil-styrene-divinylbenzene thermosetting copolymers. II. Dynamic Mechanical Properties. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **38**, pp. 2721-2738.
- ²¹ ANDJELKOVIC, D.D., VALVERDE, M., HENNA, P., LI, F. and LAROCK, R.C., 2005. Novel thermosets prepared by cationic copolymerization of various vegetable oils – synthesis and their structure-property relationships. *Polymer*, **46**(23), pp. 9674-9685.
- ²² TRAKULSUJARITCHOK, T. and HOURSTON, D.J., 2006. Damping characteristics and mechanical properties of silica filled PUR/PEMA simultaneous interpenetrating polymer networks. *European Polymer Journal*, **42**(11), pp. 2968-2976.
- ²³ NUGAY, N., KUSEFOĞLU, S. and ERMAN, B., 1997. Swelling and static-dynamic mechanical behavior of mica-reinforced linear and star-branched polybutadiene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, **66**(10), pp. 1943-1952.
- ²⁴ ZHOU, X., SHIN, E., WANG, K.W. and BAKIS, C.E., 2004. Interfacial damping characteristics of carbon nanotube-based composites. *Composites Science and Technology*, **64**(15 SPEC. ISS.), pp. 2425-2437.
- ²⁵ YAMADA, N., SHOJI, S., SASAKI, H., NAGATANI, A., YAMAGUCHI, K., KOHJIYA, S. and HASHIM, A.S., 1999. Developments of High Performance Vibration Absorber from Poly(vinyl chloride)/Chlorinated Polyethylene/Epoxidized Natural Rubber Blend. *Journal of Applied Polymer Science*, **71**(6), pp. 855-863.

-
- ²⁶ JHA, A., DUTTA, B. and BHOWMICK, A.K., 1999. Effect of fillers and plasticizers on the performance of novel heat and oil-resistant thermoplastic elastomers from nylon-6 and acrylate rubber blends. *Journal of Applied Polymer Science*, **74**(6), pp. 1490-1501.
- ²⁷ SIRISINHA, C. and PRAYOONCHATPHAN, N., 2001. Study of carbon black distribution in BR/NBR blends based on damping properties: Influences of carbon black particle size, filler, and rubber polarity. *Journal of Applied Polymer Science*, **81**(13), pp. 3198-3203.
- ²⁸ CHU, H.-., LEE, C.-. and HUANG, W.G., 2004. Damping of vinyl acetate-n-butyl acrylate copolymers. *Journal of Applied Polymer Science*, **91**(3), pp. 1396-1403.
- ²⁹ NIELSEN, L.E., 1953. Effects of chemical heterogeneity in copolymers on some physical properties. *Journal of the American Chemical Society*, **75**(6), pp. 1435-1439.
- ³⁰ MOK, M.M., KIM, J. and TORKELESON, J.M., 2008. Gradient copolymers with broad glass transition temperature regions: Design of purely interphase compositions for damping applications. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **46**(1), pp. 48-58.
- ³¹ YANG, J.H., CHUN, B.C., CHUNG, Y.-., CHO, J.W. and CHO, B.G., 2004. Vibration control ability of multilayered composite material made of epoxy beam and polyurethane copolymer with shape memory effect. *Journal of Applied Polymer Science*, **94**(1), pp. 302-307.
- ³² MERLINE, J.D., NAIR, C.P.R., GOURI, C., BANDYOPADHYAY, G.G. and NINAN, K.N., 2008. Polyether polyurethanes: Synthesis, characterization, and thermoresponsive shape memory properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **107**(6), pp. 4082-4092.
- ³³ CHEN, C.-., CHEN, W.-., CHEN, M.-. and LI, Y.-., 1999. Simultaneous Full-Interpenetrating Polymer Networks of Blocked Polyurethane and Vinyl Ester. II. Static and Dynamic Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, **71**(12), pp. 1977-1985.

-
- ³⁴ LI, S., QIU, Q. and JÄRVELÄ, P., 2000. Studies on damping properties of P(MMA-AN)/P(EA-nBA) LIPNs. *Journal of Applied Polymer Science*, **76**(5), pp. 722-727.
- ³⁵ CHEN, C.-. and SUN, Y.-., 2006. Mechanical properties of blocked polyurethane/epoxy interpenetrating polymer networks. *Journal of Applied Polymer Science*, **101**(3), pp. 1826-1832.
- ³⁶ TANG, D., ZHANG, J., ZHOU, D. and ZHAO, L., 2005. Influence of BaTiO₃ on damping and dielectric properties of filled polyurethane/unsaturated polyester resin interpenetrating polymer networks. *Journal of Materials Science*, **40**(13), pp. 3339-3345.
- ³⁷ WANG, J., LIU, R., LI, W., LI, Y., TANG, X., 1996. Studies on the damping performance of polystyrene/polyacrylate latex IPN. *Polymer International*, **39**(2), pp. 101-104.
- ³⁸ BHOWMICK, A.K., 2008. Current topics in elastomers research. *CRC Press Taylor and Francis Group*, Chapter 5, pp. 101-161.
- ³⁹ STRIDSBERG, K.M., RYNER, M., ALBERTSSON, A.C., 2002. Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with designed Macromolecular Architecture. *Advance of Polymer Science*, **157**, pp. 41-65.
- ⁴⁰ ROGULSKA, M., KULTYS, A., PODKOSCIELNY, W., 2007. Studies on thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivative diols. II. Synthesis and characterization of segmented polyurethanes from HDI and MDI. *European Polymer Journal*, **43**, pp. 1402-1414.
- ⁴¹ DESAI, S., THAKORE, I.M., SARAWADE, B.D., DEVI, S., 2000. Effect of polyols and diisocyanates on thermo-mechanical and morphological properties of polyurethanes. *European Polymer Journal*, **36**, pp. 711-725.

-
- ⁴² KRÓL, P., 2007. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers. *Progress in Materials Science*, **52**(6), pp. 915-1015.
- ⁴³ YAMASAKI, S., NISHIGUCHI, D., KOJIO, K., FURUKAWA, M. 2007. Effects of polymerization method on structure and properties of thermoplastic polyurethanes. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **45**, pp. 800-814.
- ⁴⁴ WRIGHT, P., CUMMING, A.P.C., 1969. Solid Polyurethane Elastomers. *Gordon and Breach Science Publishers, New York*.
- ⁴⁵ THOMSON, T., 2005. Polyurethanes as Specialty Chemicals, Principles and Applications. *CRC Press*.
- ⁴⁶ CLEMITSON, I.R., 2008. Castable polyurethane elastomers. *CRC Press Taylor and Francis Group*, Chapter 2, pp. 19-23, 35, 67.
- ⁴⁷ OLABISI, O., 1997. Handbook of thermoplastics. *Marcel Dekker, Inc.*, Chapter 16, pp. 382-384.
- ⁴⁸ CHANDA, M., ROY, S.K., 2006. Plastics Technology Handbook, Fourth Edition. *CRC Press Taylor and Francis Group*, Chapter 1, p. 30, 34.