

# INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

## DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

### MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



#### TESIS

## ESTUDIO DE REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS (IPN'S) A BASE DE PU/PMMA REFORZADAS CON PARTÍCULAS DE SARGAZO

Que para obtener el Grado de  
**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta

**Ing. Monserrat Guadalupe Escobar Medina**  
**G18070957**  
**No. CVU SECIHTI 1316239**

Director de Tesis  
**Dr. José Luis Rivera Armenta**  
**No. CVU SECIHTI 121513**



**Instituto Tecnológico de Ciudad Madero**  
Subdirección Académica  
División de Estudios de Posgrado e Investigación

Ciudad Madero, Tamaulipas, **12/Noviembre/2025**

**Oficio No. U1.212/2025**

**ASUNTO:** Autorización de Impresión de Tesis

**C. MONSERRAT GUADALUPE ESCOBAR MEDINA**  
**No. DE CONTROL G18070957**  
**P R E S E N T E**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

|              |                                     |
|--------------|-------------------------------------|
| PRESIDENTE : | DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA        |
| SECRETARIO:  | DR. CARLOS FERNANDO CASTRO GUERRERO |
| VOCAL :      | DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA     |
| SUPLENTE:    | DRA. CLAUDIA ESMERALDA RAMOS GALVÁN |

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"ESTUDIO DE REDES POLIMÉRICAS INTERPENETRADAS (IPN's) A BASE DE PU/PMMA REFORZADAS  
CON PARTÍCULAS DE SARGAZO"**

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

Horario compatible:

|                        |
|------------------------|
| <b>Lunes a Viernes</b> |
| de 13:00 a 19:00 hrs.  |

**ATENTAMENTE**

*Excelencia en Educación Tecnológica.*

*"Por Mi Patria y Por Mi Bien"®*

  
**RAFAEL CASTILLO GUTIÉRREZ**  
**JEFE DE LA DIVISION DE ESTUDIOS**  
**DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**



ccp. Archivo  
RCG/DVV/aaol



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos  
C.P. 89440 Cd. Madero, Tam. Tel. (833) 3574820 ext. 3110  
e-mail: [depi\\_cdmadero@tecnm.mx](mailto:depi_cdmadero@tecnm.mx) [www.tecnm.mx](http://www.tecnm.mx)  
[www.cdmadero.tecnm.mx](http://www.cdmadero.tecnm.mx)



## **Agradecimientos**

Primeramente agradezco a Dios por haberme dado la oportunidad de seguir creciendo profesionalmente pero sobre todo por no soltarme y ser mi guía en todos los desafíos y aspectos de mi vida.

A mis padres quienes me han brindado su amor y apoyo incondicional durante toda mi vida, todo lo que soy es gracias a ustedes. A ti mamá por creer siempre en mí y darme ese soporte en todos los momentos de mi vida. A ti papá porque todos los sacrificios que has hecho los hiciste buscando lo mejor para mis hermanos y para mí. Ustedes dos son lo más valioso que Dios me ha dado. Los quiero mucho.

Agradezco también a mi asesor, el Dr. José Luis Rivera Armenta por haber confiado en mí para desarrollar este proyecto. Gracias por su paciencia, orientación y enseñanzas brindadas como docente y como persona.

A mi comité tutorial integrado por el Dr. Carlos Fernando Castro Rivera, la Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda y la Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván. También les expreso mi agradecimiento por su seguimiento académico y valiosas contribuciones durante el desarrollo de este trabajo.

A Verónica Álvarez por la gran amistad forjada durante mi estadía en la maestría así como por sus consejos y apoyo brindados como estudiante y persona.

También quiero agradecer a la dra. Marina Vega-González del Instituto de Geociencias de la UNAM campus Querétaro por su valioso apoyo para la realización de las caracterizaciones de microscopía electrónica de barrido (SEM) de este trabajo.

Finalmente agradezco a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (Secihti) por el financiamiento otorgado a través de la beca No. 4003184, el cual me permitió concluir exitosamente el programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

## Resumen

El sargazo es un alga que en los últimos años ha incrementado el número de investigaciones que buscan valorizar y aprovechar sus componentes estructurales debido a las problemáticas que desencadena su presencia en las costas del Mar Caribe y Golfo de México. Aunque existen recientes investigaciones de su utilización en polímeros, no se han encontrado hasta el momento reportes de su utilización en sistemas de redes poliméricas interpenetradas (IPN's). Esto abre la oportunidad de desarrollar estudios dirigidos a sistemas novedosos que combinan polímeros de diferente naturaleza buscando mejorar su desempeño en diversas áreas de aplicación.

En particular sistemas IPN's a base de PU/PMMA combinan propiedades de flexibilidad y rigidez que cada polímero posee por separado. Por lo que la incorporación un modificador natural como el sargazo puede suponer mejoras estructurales, térmicas y mecánicas debido a la buena afinidad con el PU. Además diversos estudios han indicado que es posible sintetizar PU a partir de componentes naturales proveedores de grupos OH. Partiendo de esto se propuso la incorporación del alga dentro del sistema PU/PMMA buscando estudiar su participación en la síntesis de PU y su participación como relleno dentro de la matriz bifásica.

Por lo cual siguiendo el método secuencial se sintetizaron IPN's variando tanto la relación de polímeros PU/PMMA en tres niveles (25/75, 50/50 y 75/25) como la concentración de sargazo (1%, 3% y 5% p/p). En el que para determinar la influencia del sargazo en la matriz se caracterizaron mediante Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Dinámico Mecánico (DMA), Calorimetría Diferencial de barrido (DSC), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Pruebas de hinchamiento con solventes (agua, acetonitrilo y hexano).

## **Abstract**

Sargassum is an alga that, in recent years, has seen an increase in research aimed at valorizing and utilizing its structural components due to the problems caused by its presence along the coasts of the Caribbean Sea and the Gulf of Mexico. Although recent studies have explored its use in polymers, no reports have been found so far regarding its application in interpenetrating polymer network (IPN) systems. This opens up the opportunity to develop studies focused on novel systems that combine polymers of different natures in order to improve their performance in various application areas.

In particular, PU/PMMA-based IPN systems combine the flexibility and rigidity properties that each polymer possesses individually. Therefore, the incorporation of a natural modifier such as sargassum could lead to structural, thermal, and mechanical improvements due to its good affinity with PU. Moreover, various studies have indicated that it is possible to synthesize PU from natural components that provide OH groups. Based on this, the incorporation of the algae into the PU/PMMA system was proposed in order to study its role in the synthesis of PU and its function as a filler within the biphasic matrix.

Therefore, following the sequential method, IPNs were synthesized by varying both the PU/PMMA polymer ratio at three levels (25/75, 50/50, and 75/25) and the sargassum concentration (1%, 3%, and 5% w/w). To determine the influence of sargassum within the matrix, the samples were characterized using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Thermogravimetric Analysis (TGA), Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Scanning Electron Microscopy (SEM), and solvent swelling tests (in water, acetonitrile, and hexane).

# Índice

|                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------|-----|
| Agradecimientos                                                    | i   |
| Resumen                                                            | ii  |
| Abstract                                                           | iii |
| Introducción                                                       | 1   |
| 1. MARCO TEÓRICO                                                   | 3   |
| 1.1 Antecedentes                                                   | 3   |
| 1.2 Redes poliméricas interpenetradas (IPN's)                      | 5   |
| 1.2.1 Clasificación de redes                                       | 7   |
| 1.2.2 Síntesis de IPN's                                            | 8   |
| 1.3 Materiales híbridos                                            | 10  |
| 1.4 Obtención de poliuretano                                       | 13  |
| 1.4.1 Aceite de ricino                                             | 14  |
| 1.4.2 Hexametileno diisocianato (HDI)                              | 15  |
| 1.5 Obtención de Polimetilmetacrilato (PMMA)                       | 16  |
| 1.5.1 Iniciador (Peróxido de benzoílo)                             | 18  |
| 1.5.2 Solvente etilacetato                                         | 19  |
| 1.5.3 Polietilenglicol dimetacrilato (PEGDMA)                      | 20  |
| 1.6 Aplicaciones de IPN's a base de PU/PMMA                        | 21  |
| 1.7 Generalidades del sargazo                                      | 22  |
| 2. METODOLOGÍA                                                     | 25  |
| 2.1 Materiales y reactivos                                         | 25  |
| 2.1.1 Diseño de experimentos                                       | 26  |
| 2.2 Obtención del modificador natural                              | 26  |
| 2.3 Preparación de IPN's                                           | 27  |
| 2.4 Técnicas de caracterización                                    | 28  |
| 2.4.1 Difracción de rayos X                                        | 28  |
| 2.4.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) | 28  |
| 2.4.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)                             | 29  |
| 2.4.4 Análisis dinámico mecánico (DMA)                             | 30  |
| 2.4.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)                    | 31  |

|                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------|----|
| 2.4.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)                     | 31 |
| 2.4.7 Pruebas de hinchamiento (ASTM D570-81)                       | 31 |
| 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN                                          | 33 |
| 3.1 Síntesis de IPN's                                              | 33 |
| 3.1.1 Apariencia de IPN's sintetizadas                             | 37 |
| 3.2 Caracterización de partículas de sargazo                       | 39 |
| 3.2.1 Difracción de rayos X                                        | 39 |
| 3.2.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) | 41 |
| 3.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)                             | 42 |
| 3.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)   | 45 |
| 3.3.1 Sistema 25/75 PU/PMMA modificado con sargazo                 | 47 |
| 3.3.2 Sistema 50/50 PU/PMMA modificado con sargazo                 | 50 |
| 3.3.3 Sistema 75/25 PU/PMMA modificado con sargazo                 | 54 |
| 3.4 Análisis termogravimétrico de IPN's                            | 56 |
| 3.4.1 Sistema 25/75 PU/PMMA con sargazo                            | 60 |
| 3.4.2 Sistema 50/50 PU/PMMA modificado con sargazo                 | 63 |
| 3.4.3 Sistema 75/25 PU/PMMA modificado con sargazo                 | 66 |
| 3.5 Análisis dinámico mecánico (DMA)                               | 68 |
| 3.5.1 Sistema 25/75 PU/PMMA modificado con sargazo                 | 68 |
| 3.5.2 Sistema 50/50 PU/PMMA modificado con sargazo                 | 72 |
| 3.5.3 Sistema 75/25 PU/PMMA modificado con sargazo                 | 75 |
| 3.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)                      | 77 |
| 3.6.1 Sistema 25/75 PU/PMMA modificado con sargazo                 | 78 |
| 3.6.2 Sistema 50/50 PU/PMMA modificado con sargazo                 | 80 |
| 3.6.3 Sistema 75/25 PU/PMMA modificado con sargazo                 | 81 |
| 3.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)                       | 83 |
| 3.7.1 Sistema 25/75 PU/PMMA modificado con sargazo                 | 84 |
| 3.7.2 Sistema 50/50 PU/PMMA modificado con sargazo                 | 87 |
| 3.7.3 Sistema 75/25 PU/PMMA modificado con sargazo                 | 89 |
| 3.8 Pruebas de hinchamiento                                        | 91 |
| 3.8.1 Sistema 25/75 PU/PMMA modificado con sargazo                 | 92 |

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| 3.8.2 Sistema 50/50 PU/PMMA modificado con sargazo | 94  |
| 3.8.3 Sistema 75/25 PU/PMMA modificado con sargazo | 96  |
| 4 CONCLUSIONES                                     | 100 |
| 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS                      | 103 |

## Índice de figuras

| <b>Figura</b> | <b>Descripción</b>                                                                     | <b>Página</b> |
|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1.1           | Representación de una IPN                                                              | 5             |
| 1.2           | Diferencia entre red semi IPN y red IPN.                                               | 7             |
| 1.3           | Clasificación de sistemas de redes                                                     | 8             |
| 1.4           | Representación del método secuencial para la obtención de IPN's.                       | 9             |
| 1.5           | Representación del método simultáneo para la obtención de IPN's.                       | 10            |
| 1.6           | Conformaciones de biopolímeros unidos a polímeros sintéticos covalentemente            | 11            |
| 1.7           | Obtención de un material híbrido a partir de algas y grupos isocianato                 | 12            |
| 1.8           | Reacción entre componentes celulósicos, diisocianatos y polioles                       | 12            |
| 1.9           | Reacción entre diisocianato y alcohol para la obtención de poliuretano                 | 13            |
| 1.10          | Estructura química del aceite de ricino                                                | 15            |
| 1.11          | Propiedades de resonancia del grupo isocianato                                         | 16            |
| 1.12          | Estructura química del 1,6-hexametilendiisocianato                                     | 16            |
| 1.13          | Obtención del polimetacrilato de metilo (PMMA)                                         | 17            |
| 1.14          | Estructura química del iniciador peróxido de benzoílo                                  | 19            |
| 1.15          | Estructura química del etil acetato                                                    | 19            |
| 1.16          | Entrecruzamiento del PEGDMA                                                            | 20            |
| 1.17          | Esquema de la pared celular de algas cafés                                             | 23            |
| 1.18          | Aplicaciones del sargazo                                                               | 24            |
| 2.1           | Método de obtención de partículas de sargazo                                           | 27            |
| 2.2           | Síntesis de IPN's PU/PMMA modificadas con sargazo                                      | 28            |
| 2.3           | Representación de la interacción en la red PU/PMMA                                     | 28            |
| 2.4           | Equipo FTIR Perkin Elmer                                                               | 29            |
| 2.5           | a) Equipo TGA/DSC TA-Instruments Q-600 y b) Portamuestra                               | 30            |
| 2.6           | Pruebas de hinchamiento en IPN's PU/PMMA modificadas con sargazo                       | 32            |
| 3.1           | IPN-50/50-S0                                                                           | 34            |
| 3.2           | IPN-50/50-S5 a) Durante el secado a 60°C y b) Después del desmolde de placas de vidrio | 35            |
| 3.3           | a) IPN-50/50-S0 y b) IPN-50/50-S5                                                      | 36            |
| 3.4           | Proceso de secado de muestras IPN-50/50-S5                                             | 37            |
| 3.5           | Gelificación y aglomeración instantánea de IPN-25/75-S0                                | 37            |
| 3.6           | Patrón de difracción de rayos X de partículas de sargazo                               | 40            |

|      |                                                                          |    |
|------|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.7  | Espectro FTIR de partículas de sargazo                                   | 42 |
| 3.8  | Termograma TGA/DTG de partículas de sargazo                              | 44 |
| 3.9  | Espectro FTIR de PU, PMMA y redes IPN's                                  | 46 |
| 3.10 | Espectro FTIR de IPN's 25/75 PU/PMMA modificadas con sargazo             | 50 |
| 3.11 | Espectro FTIR de IPN's 50/50 PU/PMMA modificadas con sargazo             | 53 |
| 3.12 | Espectro FTIR de IPN's 75/25 PU/PMMA modificadas con sargazo             | 55 |
| 3.13 | Termograma TGA de IPN's 25/75, 50/50 y 75/25 PU/PMMA                     | 57 |
| 3.14 | Termograma DTG de IPN's de PU/PMMA 25/75, 50/50 y 75/25                  | 59 |
| 3.15 | Termograma TGA de IPN's 25/75 PU/PMMA reforzadas con sargazo             | 61 |
| 3.16 | Termograma DTG de IPN's 25/75 PU/PMMA reforzadas con sargazo             | 62 |
| 3.17 | Termograma TGA de IPN's 50/50 PU/PMMA modificadas con sargazo            | 63 |
| 3.18 | Termograma DTG de IPN's 50/50 PU/PMMA modificadas con sargazo            | 65 |
| 3.19 | Termograma TGA de IPN's 75/25 PU/PMMA modificadas con sargazo            | 66 |
| 3.20 | Termograma DTG de IPN's 75/25 PU/PMMA modificadas con sargazo            | 67 |
| 3.21 | Módulo de almacenamiento de IPN's 25/75 PU/PMMA con sargazo              | 69 |
| 3.22 | Tan $\delta$ de IPN's 25/75 PU/PMMA con sargazo                          | 71 |
| 3.23 | Módulo de almacenamiento de IPN's 50/50 PU/PMMA con sargazo              | 73 |
| 3.24 | Tan $\delta$ de IPN's 50/50 PU/PMMA con sargazo                          | 74 |
| 3.25 | Módulo de almacenamiento de IPN's 75/25 PU/PMMA con sargazo              | 76 |
| 3.26 | Tan $\delta$ de IPN's 75/25 PU/PMMA con sargazo                          | 76 |
| 3.27 | Termograma DSC de IPN's 25/75, 50/50 y 75/25 PU/PMMA                     | 78 |
| 3.28 | Imágenes SEM de IPN PU/PMMA a) 25/75, b) 50/50 y c) 75/25.               | 84 |
| 3.29 | Imágenes SEM de IPN a) 25/75 PU/PMMA b) 1% sargazo y c) 5% sargazo       | 86 |
| 3.30 | Imágenes SEM de IPN a) 50/50 PU/PMMA b) 1% sargazo y c) 5% sargazo       | 88 |
| 3.31 | Imágenes SEM de IPN a) 75/25 PU/PMMA b) 1% sargazo y c) 5% sargazo       | 90 |
| 3.32 | Pruebas de hinchamiento en agua de IPN's PU/PMMA modificadas con sargazo | 91 |

## Índice de Tablas

| <b>Tabla</b> | <b>Descripción</b>                                                          | <b>Página</b> |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 1.1          | Relación entre estereoregularidad y propiedades térmicas del PMMA           | 18            |
| 2.1          | Materiales requeridos para la elaboración de PU.                            | 25            |
| 2.2          | Materiales requeridos para la elaboración de PMMA.                          | 25            |
| 2.3          | Diseño experimental de IPN's a base de PU/PMMA                              | 26            |
| 3.1          | Aspecto físico de IPN's PU/PMMA de referencia                               | 38            |
| 3.2          | Aspecto físico de IPN's sintetizadas de acuerdo al diseño experimental      | 39            |
| 3.3          | Valores $T_g$ de IPN's PU/PMMA                                              | 78            |
| 3.4          | Valores $T_g$ de IPN's 25/75 PU/PMMA con sargazo                            | 79            |
| 3.5          | Valores $T_g$ de IPN's 50/50 PU/PMMA con sargazo                            | 81            |
| 3.6          | Valores $T$ de IPN's 75/25 PU/PMMA con sargazo                              | 82            |
| 3.7          | Porcentajes de hinchamiento de IPN's 25/75 PU/PMMA con diferentes solventes | 93            |
| 3.8          | Porcentajes de hinchamiento de IPN's 50/50 PU/PMMA con diferentes solventes | 95            |
| 3.9          | Porcentajes de hinchamiento de IPN's 75/25 PU/PMMA con diferentes solventes | 98            |

## Introducción

En los últimos años se han desarrollado diversos estudios para mitigar los problemas causados por la presencia del sargazo que arriba a las costas del mar Caribe y el Golfo de México. Una alternativa es la promoción de estudios orientados a la valorización de esta macroalga, los cuales buscan aprovechar los componentes presentes en su estructura para su aplicación en diversas áreas de interés. Dentro de estas áreas de estudio destaca la modificación de polímeros debido a la alta demanda que representan además del hecho de que no se han logrado satisfacer en su totalidad necesidades específicas.

En especial existe una rama de aplicación de polímeros en donde hasta el momento no se han encontrado reportes de la utilización de sargazo. Esta rama corresponde a las redes poliméricas interpenetradas o también conocidas como IPN's debido a sus siglas en ingles. Estos sistemas han desempeñado un papel importante como recubrimientos duales o funcionalizados, materiales de amortiguación de sonido y vibraciones así como en componentes de dispositivos móviles (Moradi y cols., 2018; Yau-Wong y cols., 2019). Lo anterior se debe a que representan sistemas novedosos que permiten combinar polímeros de diferente naturaleza y propiedades que no pueden obtenerse mediante otras técnicas como el mezclado mecánico o copolimerización (Minnat y cols., 2017).

Dentro de los polímeros de mayor interés comercial y científico se encuentra el polimetacrilato de metilo o PMMA. Sin embargo a pesar de contar con excelentes propiedades ópticas y resistencia química presenta un comportamiento quebradizo similar al vidrio. Una alternativa ante esta situación es la incorporación de materiales flexibles como el poliuretano (PU) que le permiten disminuir la fragilidad brindando la capacidad para absorber la energía de impactos (Bird y cols., 2013).

Por lo tanto, al combinar un polímero termoestable como el PU con un polímero termoplástico como el PMMA mediante un sistema IPN se puede combinar la resistencia al impacto y la resistencia química y rigidez que cada polímero presenta por separado respectivamente. Además de esto la adición de sargazo a este sistema podría mejorar las propiedades mecánicas y térmicas al actuar como refuerzo natural y/o proveedor de grupos OH, ya que materiales lignocelulósicos como las algas pueden aportar grupos hidroxilo en la reacción de policondensación del PU mejorando las propiedades térmicas y mecánicas (Jonjaroen y cols., 2020; Syed y cols., 2022). Lo

anterior se debe a que el sargazo pertenece al grupo de algas cafés en el que la pared celular presenta una matriz fibrosa con regiones ricas en grupos hidroxilo y carboxilo (Doh y cols., 2020; López-Sosa y cols., 2020).

Es por ello que el presente trabajo plantea la incorporación de partículas de sargazo recolectado de Playa Miramar en Cd. Madero, Tamaulipas y sin tratamiento químico previo a través de un sistema IPN PU/PMMA variando la relación de polímeros en tres niveles (25/75, 50/50 y 75/25) así como la concentración de sargazo a 1, 3 y 5% p/p. Lo anterior con el propósito de aprovechar los componentes presentes en su estructura mediante un posible efecto reforzante y proveedor de grupos OH. Los materiales compuestos sintetizados se caracterizarán y evaluarán en pruebas mecánicas y térmicas como el Análisis Termogravimétrico (TGA), Análisis Dinámico Mecánico (DMA), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) así como en Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Pruebas de hinchamiento.

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 Antecedentes

Las redes poliméricas interpenetradas también conocidas como IPN's por sus siglas en inglés (Interpenetrating Polymer Networks) son un tipo particular de mezcla o combinación de dos o más polímeros químicamente diferentes que forman un sistema de red, el cual es el resultado del entrelazamiento permanente entre las cadenas poliméricas. Además las IPN's permiten obtener materiales en donde se mejore la compatibilidad, se disminuya la separación de fases y se combinen polímeros que por otros medios no es posible combinarlos.

Uno de los sistemas IPN que han destacado y han sido estudiados son aquellos a base de poliuretano (PU) y polimetacrilato de metilo (PMMA) debido a la combinación de propiedades que cada polímero aporta por separado. El PMMA brinda rigidez, transparencia y resistencia a agentes químicos mientras que el PU aporta tenacidad y flexibilidad. Por lo cual, se han investigado diversos factores que afectan las propiedades finales del material con el propósito de mejorar su desempeño en posibles aplicaciones y abrir futuras líneas de investigación (Minnath & Purushothaman, 2017).

Bird y cols. (2013) estudiaron algunos factores que afectan a las propiedades finales de IPN's a base de PU/PMMA como lo son la relación de PU y PMMA, naturaleza del diisocianato empleado y la presencia de inhibidor en el monómero de PMMA. Reportaron que a una relación 10/90 con un exceso de PMMA no se formaron sistemas entrelazados debido a una cantidad insuficiente de PU, además el incremento de PMMA aumentó la rigidez del material.

También observaron que la apariencia final se vio afectada utilizando un diisocianato aromático (toluendiisocianato) debido a la formación de coloraciones drásticas a comparación del diisocianato alifático (1,6-hexametilendiisocianato), el cual favoreció la creación de redes fuertes y con propiedades mecánicas superiores. Por otro lado, la presencia de inhibidor en la fase de PMMA generó incompatibilidad entre ambos polímeros y afectó la transparencia.

Moradi y cols. (2018) prepararon IPN's a base de PU/PMMA variando la relación de polímeros con el propósito de evaluar su aplicación como material amortiguador de sonido y vibraciones. Mediante el análisis dinámico mecánico (DMA) se reportó el desplazamiento de la temperatura de

transición vítrea hacia mayores temperaturas como resultado de la permeabilidad entre las fases y la presencia de picos mayores a 0.3 de  $\tan \delta$ , lo cual indicó su posible aplicación como material de amortiguación. Además el aumento de PMMA mejoró las propiedades de amortiguación al sonido y vibración.

Zenoozi y cols. (2020) prepararon redes poliméricas semiinterpenetradas (semi-IPN's) basadas en PU y ácido poliacrílico (PAA) variando el contenido de PAA. El aumento de PAA afectó la transparencia generando una coloración amarilla, como resultado de la formación de gas de dióxido de carbono de la reacción entre el monómero dieno acrílico-uretano (MS) y el diisocianato (HDI). Además mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se reportó que este incremento de PAA aumentó la formación de poros y cavidades, sin embargo estas cavidades no afectaron las propiedades mecánicas y aumentaron la hidrofobicidad. Por lo cual, la presencia de PAA mejoró la absorción de agua en su estructura confirmando su posible aplicación en la fabricación de andamios para ingeniería de tejidos.

Jonjaroen y cols. (2020) estudiaron el efecto de añadir celulosa de alga de la especie *Cladophora* y *Microspora* como refuerzo en espumas rígidas de PU. Reportaron que la adición del alga mejoró la rigidez del PU debido a un incremento del módulo de almacenamiento en el rango de temperatura de 25 a 50°C, también aumentó la transición vítrea ( $T_g$ ) del material compuesto hacia una temperatura de 205°C a comparación del material sin modificar (192°C). Después de 180°C todas las muestras pasaron de un carácter rígido a blando y se encontró que el incremento de concentración de alga disminuyó el módulo de pérdida. Por lo cual, la capacidad de absorción de impactos del material se mejoró debido a la buena interacción entre la matriz de PU y el refuerzo de alga.

Syed y cols. (2022) sintetizaron redes semi-IPN's de poliéster insaturado (USP) y PU reforzadas con alga *Spirulina Platensis* (SP). Los resultados de espectroscopía infrarroja (FTIR) reportaron buena interacción química entre el alga y el PU debido a la formación de enlaces químicos de los grupos OH del alga y los grupos NCO (grupos isocianato) del PU. El incremento de la concentración de alga no afectó la estabilidad térmica incluso al disminuir la relación del poliéster insaturado (USP). Mientras que el comportamiento de hinchamiento a solventes, absorción de agua y resistencia química fueron favorecidas. Además mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se encontró buena dispersión del alga sobre la matriz polimérica.

Reyes-Piña y cols. (2025) sintetizaron IPN's a base de PU/PMMA reforzadas con nanopartículas de celulosa reciclada de un vaso para bebidas frías siguiendo el método secuencial. Se reportó que las partículas formaron interacciones físicas a través de puentes de hidrógeno entre la celulosa cristalina, el PU y el PMMA sin afectar las reacciones de polimerización de ambas fases. Lo anterior se debió al efecto reforzante de la celulosa que generó una dispersión fácil y adecuada dentro de la matriz que permitió reforzar la tensión y el módulo de Young a una proporción similar de fases (50/50) mientras que a una cantidad elevada de PMMA estos valores se redujeron.

## 1.2 Redes poliméricas interpenetradas (IPN's)

Las IPN's, como se muestra en la figura 1.1, requieren que los polímeros sean sintetizados y/o reticulados en presencia inmediata uno del otro. Además, el grado de interpenetración depende principalmente del grado de entrecruzamiento obtenido durante el proceso de síntesis así como la cinética de polimerización de cada red. Este sistema de redes no puede separarse a menos que se rompan los enlaces químicos de cada estructura polimérica.

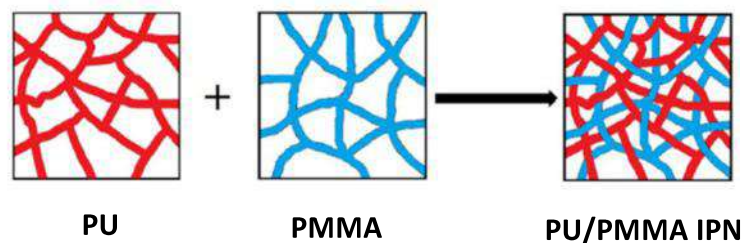


Figura 1.1 Representación de una IPN (Inamdar y cols., 2018).

Una de las razones por las que se destacan las IPN's, es que se puede reducir significativamente la separación de fases a escalas muy pequeñas (de micras a angstroms) debido a que la incompatibilidad termodinámica puede superarse como resultado del entrelazamiento permanente de cada red. Por lo cual, se pueden obtener materiales con superficies más homogéneas (mejores fases continuas) comparadas a las otras formas de combinación de polímeros como son la mezcla

mecánica y co-polimerización. Sin embargo, todo esto depende en gran medida de la naturaleza química de los componentes poliméricos y el proceso de síntesis, ya que aun así se sigue presentando cierto grado de separación entre una fase y otra (Sperling, 1981; Minnath & Purushothaman, 2017).

Como principales características es que las IPN's no se disuelven en solventes sino que presentan la capacidad para absorber (hinchamiento). Además una vez que finaliza el entrecruzamiento no presentan flujo o deslizamiento a menos que ocurra una ruptura del sistema de redes (rompimiento de enlaces).

En el estudio de IPN's es importante conocer la morfología debido a que está directamente relacionada con las propiedades físicas y mecánicas finales, por lo cual es necesario analizar los dominios de fase así como la forma, conectividad y entrelazamiento en la interfase (Klempner, 1978).

Una de las ventajas es que las IPN's son consideradas como una nueva generación de materiales inteligentes, debido a que ofrecen la posibilidad de combinar polímeros que son incompatibles (que de otras formas resultan complicadas obtener) y logran combinar propiedades opuestas. Por ejemplo, es posible mezclar polímeros de diferente comportamiento térmico como es el caso de polímeros termofijos y termoplásticos que por otras formas no sería posible llevar a cabo. Lo anterior se debe a que aquellos sistemas en donde se combina un polímero vítreo ( $T_g$  por encima de la temperatura ambiente) y un polímero elastomérico ( $T_g$  por debajo de la temperatura ambiente) se produce un efecto de sinergia que permite obtener un material reforzado y con gran resistencia al impacto.

Asimismo al ser materiales inteligentes pueden presentar memoria de forma. Esto significa que pueden regular su tamaño y forma en respuesta a estímulos externos como el calor, la luz, la humedad, los campos electromagnéticos y pH, entre otros, haciéndolos capaces de realizar funciones exclusivas (Klempner, 1978; Wang y cols., 2019).

### 1.2.1 Clasificación de redes

El sistema de redes poliméricas se clasifica de diversas maneras, siendo la clasificación principal de acuerdo al tipo de entrelazamiento o disposición entre una red y otra. Dentro de esta clasificación se encuentran las redes semi-IPN o IPN completa, como se observa en la figura 1.2 (Karak, 2012).

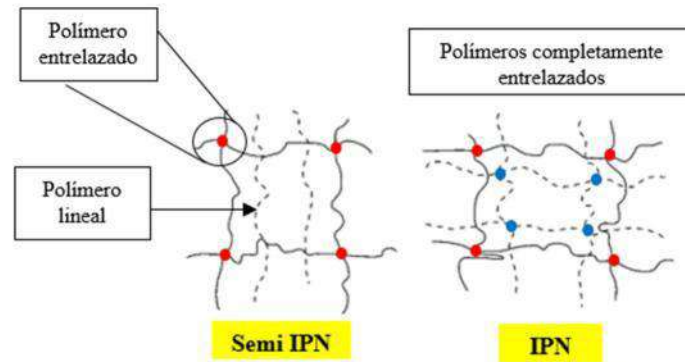


Figura 1.2 Diferencia entre red semi IPN y red IPN.

En una red completa IPN ambos polímeros se encuentran entrecruzados y formando un sistema completamente enlazado. Por otro lado, en una red semi-interpenetrada solo un constituyente polimérico se encuentra entrecruzado o entrelazado y el otro polímero es lineal, esto quiere decir que las macromoléculas lineales solo se dispersan en la red del otro polímero, sin formar ambos un entrecruzamiento completo. Lo anterior sucede debido al impedimento que generan las ramificaciones o la linealidad (extensión) de la cadena del polímero hacia una sola dirección. Para obtener una red u otra se debe elegir el método de síntesis adecuado (Minnath y Purushothaman, 2017).

Asimismo las redes al ser sistemas complejos también se pueden clasificar en tres grupos: redes de entrelazamiento, redes químicamente cruzadas y geles físicos, como se observa en la figura 1.3. Para el caso de las redes químicamente entrecruzadas las cadenas de polímeros están unidas covalentemente a través de un entrecruzante, mientras que en el sistema de geles los enlaces no se forman a través de enlaces químicos en una estructura de polímero sino que ocurren mediante zonas de cadenas de agregación lateral o zonas de unión. Al incorporar macromoléculas naturales o

biopolímeros en un sistema de redes se debe considerar su solubilidad, reactividad y procesabilidad, por lo que si alguna de estas consideraciones no es adecuada la macromolécula debe sufrir una modificación química o un tratamiento físico (Getya & Gitsov, 2023).

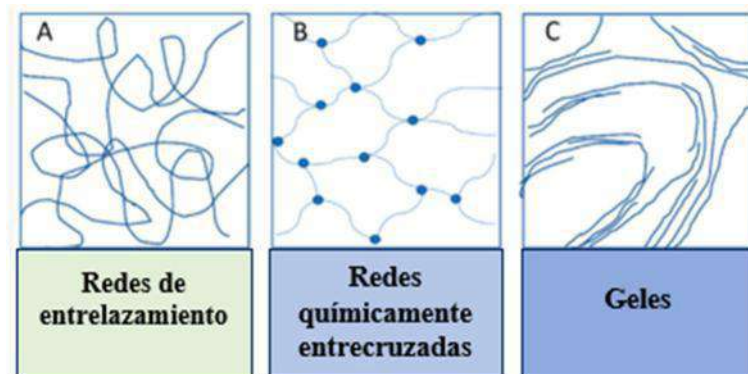


Figura 1.3 Clasificación de sistemas de redes (Getya & Gitsov, 2023)

### 1.2.2 Síntesis de IPN's

Existen 2 métodos para obtener IPN's, el método secuencial y el método simultáneo. Estos métodos se denominan así de acuerdo a la forma en que son obtenidas las redes poliméricas, ya sea en una sola etapa (simultáneo) o en dos etapas (secuencial). Además también se les conoce como métodos *in situ* debido a que se realiza la síntesis de ambos polímeros en el mismo sistema de reacción, es decir, uno en presencia inmediata del otro.

En el método secuencial se forma una primera red de polímero (prepolímero) y posteriormente se sintetiza la segunda red en presencia de la primera, tal como se observa en la figura 1.4 (Sperling, 1981). Para este caso el primer polímero se hincha con un monómero del segundo polímero junto con agentes de entrecruzamiento, iniciador y/o catalizador, después de un determinado tiempo y de alcanzar el equilibrio de hinchamiento se realiza la síntesis de la segunda red. Otra forma de llevar a cabo el método secuencial consiste en mezclar todos los constituyentes de ambos polímeros en un reactor de vidrio formando un sistema. Sin embargo, a pesar de estar todos los constituyentes presentes primero se forma la red de uno de los polímeros, logrando hincharse en

presencia del monómero del segundo polímero para proseguir con la síntesis de la segunda red polimérica. La razón por la que es posible realizar este método se debe a las diferentes velocidades de reacción atribuidas a cada componente polimérico.

Además como ventaja es que ésta síntesis puede inhibir reacciones cruzadas entre el primero y el segundo polímero, logrando que se pueda aplicar principalmente a aquellos polímeros que se obtienen mediante policondensación y una polimerización por radicales libres (poliadición) en el sistema de síntesis (Sperling, 2003).

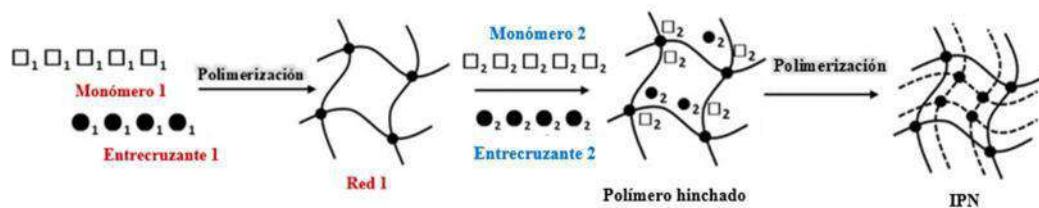


Figura 1.4 Representación del método secuencial para la obtención de IPN's.

Por otra parte, en el método simultáneo, la formación y entrecruzamiento de las redes de ambos polímeros ocurre al mismo tiempo, tal como se muestra en la figura 1.5 (Sperling, 1981). Los monómeros de los dos tipos de polímeros junto con sus respectivos reactantes (iniciadores, catalizadores, agentes de entrecruzamiento, etc) se mezclan en un reactor y se lleva a cabo la polimerización y entrecruzamiento de ambos polímeros simultáneamente. Asimismo aunque ambas polimerizaciones ocurren al mismo tiempo las velocidades de reacción rara vez son idénticas.

Un factor clave para controlar la cinética de las polimerizaciones en el método simultáneo, es mantener el sistema por encima de la temperatura de transición vítrea de ambos componentes (Klempner, 1978; Sperling, 2003).

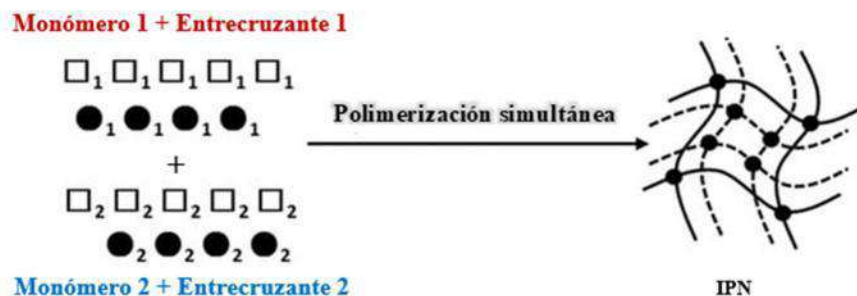


Figura 1.5 Representación del método simultáneo para la obtención de IPN's.

### 1.3 Materiales híbridos

A la combinación de macromoléculas naturales y sintéticas a través de un único sistema estructural y mediante enlaces covalentes se le denomina material híbrido, como se observa en la figura 1.6, esto permite que existan diversos acomodos o conexiones dentro de la cadena estructural. Además el uso de polímeros naturales conlleva una variación en masa molecular, estructura química y grupos reactivos de sus componentes, donde generalmente los grupos reactivos sirven como zonas de anclaje para la reticulación, quelación o modificación química.

Dentro de las distintas conformaciones estructurales se pueden encontrar del tipo bloque lineal (figura 1.6 a), de cadena lateral donde el biopolímero forma cadenas ancladas a un esqueleto del polímero sintético (figura 1.6 b) y el último caso que es el menos común corresponde al polímero sintético unido a una cadena de biopolímero la cual forma la columna vertebral (figura 1.6 c) (Kwak & Herrmann, 2010).

Como característica principal de este tipo de sistemas es que presentan propiedades superiores a la suma de sus componentes. Por lo cual, la síntesis de redes poliméricas híbridas basadas en componentes de origen natural ha tomado relevancia en los últimos años, siendo uno de los enfoques más prometedores debido a que permite incorporar macromoléculas renovables en nuevos productos y con biodegradabilidad (Getya y Gitsov, 2023).

Dentro de las macromoléculas renovables o polímeros naturales que han sido estudiados en la incorporación de diversos materiales se encuentran los polisacáridos como la celulosa, almidón, quitosano, goma gellan, ácido alginico y alginato, entre otros, y los polifenoles como la lignina.

Sin embargo, los polímeros naturales cuentan con una reactividad y procesabilidad limitada, es por eso que su incorporación en un sistema IPN ha sido una de los mejores formas para superar estas limitaciones, debido a la tensión interfacial reducida y mayor adhesión entre las fases presentes que brindan los sistemas IPN's (Liu y cols., 2006).

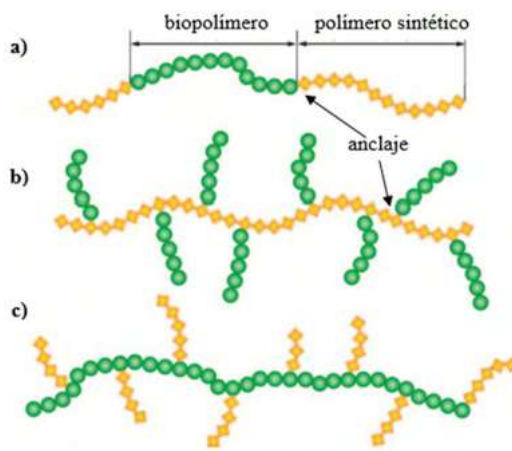


Figura 1.6 Conformaciones de biopolímeros unidos a polímeros sintéticos covalentemente (Kwak & Herrmann, 2010)

Para el caso de la celulosa uno de los componentes más abundantes en plantas y algas, se ha reportado que cuenta con la capacidad de formar macromonómeros de celulosa a través de injertos. Lo anterior se atribuye a la reacción entre los grupos hidroxilo de la superficie de las fibras de celulosa y el cloruro de 4-vinilbencilo permiten la formación de reticulantes de celulosa llamados “celu-meros”. Estos macromonómeros pueden copolimerizarse con estireno para formar semi-IPN's (Getya y cols., 2022).

Esta estrategia permite obtener redes homogéneas, versátiles y sostenibles en donde las fibras de celulosa incorporadas no se aglomeran y los materiales sintetizados presentan propiedades mecánicas y térmicas mejoradas. Sin embargo, la mayor limitación del uso de celulosa en reacciones orgánicas es su solubilidad, ya que para crear una red de entrelazamiento debe disolverse completamente para asegurar su homogeneidad en el sistema (Getya y cols., 2023).

Asimismo es posible llevar a cabo la incorporación de algas sobre la estructura de PU a través de un anclaje químico (formación de enlaces covalentes), resultando en la obtención de un material híbrido (figura 1.7) debido a la reacción química entre los componentes del alga y los grupos isocianato. Este anclaje es determinado por la disminución de los enlaces uretano (Syed y cols., 2022).

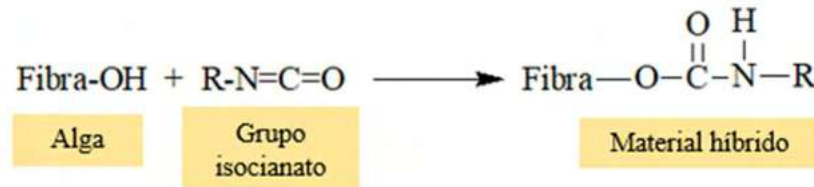


Figura 1.7 Obtención de un material híbrido a partir de algas y grupos isocianato (Syed y cols., 2022)

Además se ha reportado que las reacciones entre componentes celulósicos e isocianatos ocurren a través de cuatro escenarios en donde la utilidad de los grupos diisocianatos se basa principalmente en unir grupos funcionales a la superficie de la celulosa o para facilitar su procesamiento con matrices termoestables. En el procesamiento de componentes celulósicos con matrices termoestables como el PU, existe un escenario muy común en el que se mezclan el componente celulósico, el diisocianato y el polirol para reticularse simultáneamente, como se establece en el presente trabajo y como se representa en la figura 1.8 (Abushammala y cols., 2019).

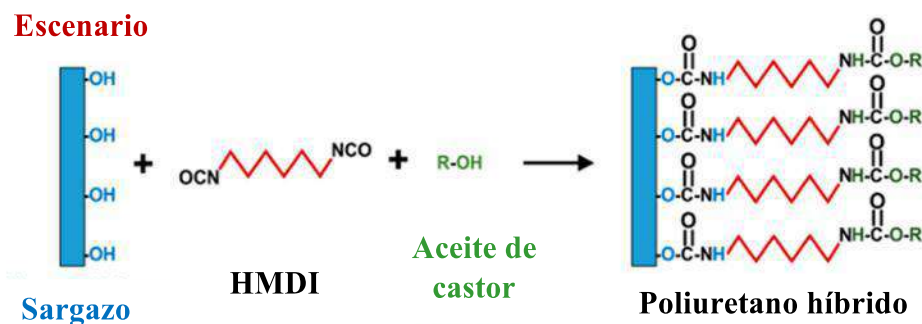


Figura 1.8 Reacción entre componentes celulósicos, diisocianatos y polioles

## 1.4 Obtención de poliuretano

Los poliuretanos son ampliamente explorados debido a su fácil síntesis así como las múltiples formas de obtención y amplia gama de propiedades finales. Los medios más comunes de preparación y más empleados comercialmente implican la reacción de polioles con poliisocianatos. La naturaleza del poliol puede variar de acuerdo a si se busca obtener un poliuretano flexible o rígido, por lo que se han empleado compuestos de bajo peso molecular como el etilenglicol, glicerina, butanediol, trimetilpropano, entre otros, hasta polioles de peso molecular promedio superior a 8000 (Minnath y Purushothaman, 2017).

A través de reacciones de policondensación entre los grupos hidroxilo (OH) y los grupos isocianato (NCO) se forma el grupo carbamato del poliuretano (NHCOO) en la cadena o estructura polimérica, tal como se observa en la figura 1.9 (Shirke y cols., 2015).

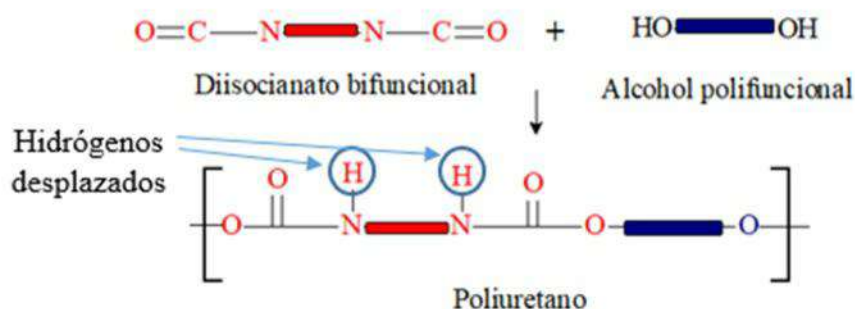


Figura 1.9 Reacción entre diisocianato y alcohol para la obtención de poliuretano

En el proceso de condensación ocurre a través de un reordenamiento interno y desplazamiento del hidrógeno del poliol hacia el átomo de nitrógeno, por lo cual no se generan subproductos (Carragher, 2011). Si hay humedad presente entonces el grupo isocianato reaccionará con agua para formar ácido carbámico inestable, el cual luego se descompone para formar urea y dióxido de carbono gaseoso. La formación de este gas permite la expansión y formación de una espuma. Cuando se añade poliol en exceso los poliuretanos obtenidos tienden a ser más suaves e hidrófilos. Por otro lado, los isocianatos son más reactivos, son responsables del proceso de curado y dan lugar a la

parte rígida de los PU, por lo que un exceso de isocianato tiende a generar poliuretanos más rígidos e hidrofóbicos.

El uso de catalizadores es muy frecuente en la preparación debido a que mejora la reactividad entre polioles e isocianatos en presencia de moléculas de agua y permite que la reacción ocurra a baja temperatura generalmente temperatura ambiente (Gupta & Kahol, 2021). Sin embargo, también es posible sintetizar poliuretano sin el uso de catalizador y sustituyéndolo por calentamiento (60-80°C) para acelerar la reacción, este método se conoce como método libre de catalizador (catalyst-free), lo cual permite además obtener materiales con menor impacto ambiental (mayor composición de materiales naturales) y menores componentes tóxicos o dañinos derivados del petróleo (Zhang y cols., 2013).

Debido a su gran versatilidad los PU se pueden encontrar en aplicaciones para aislantes, espumas para mueblería y construcción, elastómeros, termoplásticos, componentes electrónicos, pieles sintéticas o calzado, automóviles, revestimientos, adhesivos, etc., lo anterior se deriva de la amplia gama de propiedades que presenta como son ligereza, flexibilidad, aislante térmico, resistencia mecánica, resistencia a impactos y estabilidad química (De souza y cols., 2021).

Por otro lado, un aspecto de gran importancia para el presente trabajo es que el PU presenta buena compatibilidad con fibras naturales como las algas. Lo anterior se debe a la buena interacción con los grupos hidroxilo (componente presente en gran mayoría de compuestos naturales), ya que el PU actúa como buena matriz polar y zona de anclaje (Syed y cols. 2022).

#### **1.4.1 Aceite de ricino**

Los aceites vegetales son una fuente adecuada de materia prima para la formación de PU, lo anterior debido a su buena disponibilidad, bajo costo y menor impacto ambiental sobre el material producido. Dentro de este grupo se destaca el aceite de ricino o también conocido como aceite de castor, el cual es un triglicérido de ácidos grasos que contiene alrededor de un 87-90% de ácido ricinoleico en su composición.

La estructura del ácido ricinoleico cuenta con tres cadenas pendientes donde cada una contiene un grupo hidroxilo libre, como se observa en la figura 1.10, estos grupos se pueden aprovechar y

utilizar como polioliol para hacerlos reaccionar con diisocianato y formar el grupo uretano (Singh y cols., 2006).

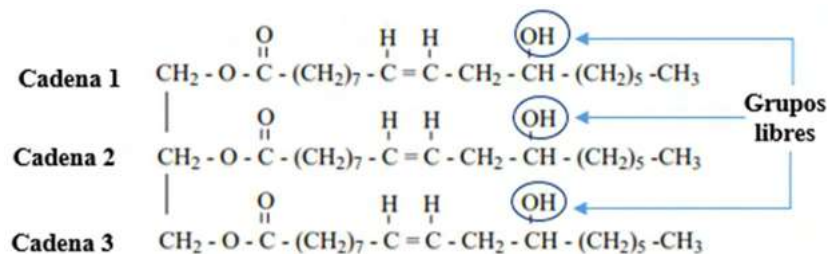


Figura 1.10 Estructura química del aceite de ricino

Físicamente es un líquido semitransparente, no volátil y viscoso extraído de la planta *Ricinus communis*, la cual crece en zonas tropicales y subtropicales. Las cadenas largas y colgantes en su estructura imparten una naturaleza termoestable efectiva, flexibilidad, además de resistencia hidrolítica a la cadena polimérica, mientras que su parte insaturada sirve como centros de injerto durante la síntesis de PU. En comparación con otros aceites vegetales, presenta buena vida útil y no se vuelve rancio a menos que se someta a calor excesivo (Shirke y cols., 2015).

Además como fuente natural para la síntesis de PU presenta propiedades superiores comparadas al poliuretano tradicional obtenido con polioles sintéticos, ya que se ha reportado que IPN's obtenidas a partir de este aceite presentan mejor resistencia al agua y al calor mejorando la estabilidad térmica y la impermeabilidad (Jadhav y cols., 1986).

#### 1.4.2 Hexametileno diisocianato (HDI)

De forma general existen dos tipos diferentes de isocianatos para la fabricación de PU: los alifáticos y los aromáticos. Los isocianatos aromáticos proveen rigidez a la estructura del PU e impactan sus propiedades, además como desventaja presentan baja estabilidad a la luz ultravioleta donde tienden a volverse marrones o amarillentos ante exposiciones prolongadas. La síntesis de PU se basa en las propiedades de resonancia del grupo isocianato como se observa en la figura 1.11, lo cual permite el desplazamiento del hidrógeno del polioliol hacia el átomo de nitrógeno del isocianato.

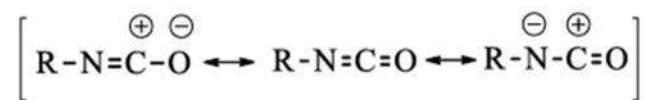


Figura 1.11 Propiedades de resonancia del grupo isocianato

Los isocianatos alifáticos, como el 1,6-hexametilen diisocianato (HDI) al no estar directamente unidos a dobles enlaces, como se observa en la figura 1.12, cuentan con mejor estabilidad a la luz UV a comparación de los aromáticos, mayor resistencia al envejecimiento y además se utilizan con mayor frecuencia en recubrimientos debido a que se mezclan bien con los pigmentos y conservan el aspecto brillante (Gupta & Kahol, 2021).

El HDI físicamente es un líquido que puede ser desde amarillo a incoloro transparente y con un olor acre, además es el más barato de los diisocianatos alifáticos y su estructura cuenta con dos grupos isocianatos terminales en una cadena de 6 carbonos, como se observa en la figura 1.12. Se utiliza principalmente para hacer espumas rígidas de poliuretano como aislamiento para el hogar o refrigeradores, además de tener aplicaciones en partes del automóvil como tableros, volantes y las defensas (Gupta y cols., 2021).

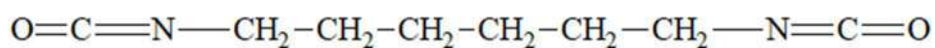


Figura 1.12 Estructura química del 1,6-hexametilendiisocianato

### 1.5 Obtención de Polimetilmetacrilato (PMMA)

El PMMA es un polímero sintético termoplástico altamente transparente, el cual es muy utilizado como sustituto del vidrio debido a que presenta mejor transmisión de luz, es más ligero y tiene mayor resistencia al impacto. Además es duro y fácil de pulir y cuenta con excelentes propiedades como resistencia al aceite y solventes así como buena naturaleza adhesiva. Sin embargo, es sensible al estrés, la abrasión y a las bajas temperaturas se vuelve frágil (Moradi y cols., 2018).

La presencia de dos sustituyentes en un solo átomo de carbono del enlace C=C, como se observa en la figura 1.13, restringe la movilidad de la cadena, por lo cual el PMMA es menos flexible que los correspondientes poliacrilatos de alquilo. Además la presencia del grupo alfa metilo cumple dos funciones:

- 1) Impide que las cadenas se empaqueten estrechamente y que gire libremente alrededor de los enlaces C-C, dándole un carácter amorfo termoplástico.
- 2) Incrementa la estabilidad frente a la degradación por sustancias químicas y asociadas a la luz.

La síntesis más popular de PMMA ocurre a través de la polimerización del monómero metacrilato de metilo (MMA) y un iniciador a temperaturas aproximadas de 60-75°C o por radiación de UV, mediante polimerización vía radicales libres (poliadición), como se aprecia en la figura 1.13, donde esta reacción ocurre muy lento. Sin embargo, también es posible obtenerlo mediante polimerización aniónica y por coordinación. Las técnicas por las que puede realizarse mediante radicales libres son dos, en solución y en masa (Ali y cols., 2015; González y cols., 2021).

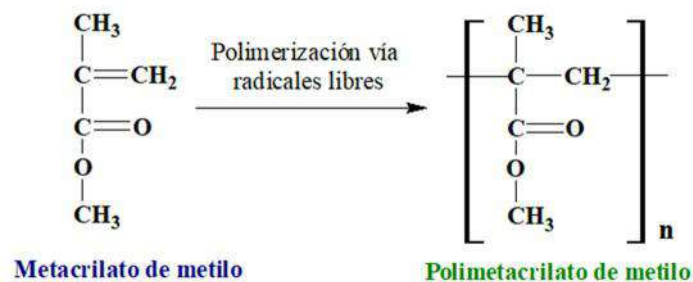


Figura 1.13 Obtención del polimetacrilato de metilo (PMMA)

Dentro de sus propiedades el PMMA es bastante higroscópico y puede absorber aproximadamente 2% en peso de agua a pesar de ser insoluble en ella. Además se ha observado que la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del PMMA abarca un amplio rango desde 50°C hasta 130°C aproximadamente, dependiendo de su estereoregularidad, como se observa en la tabla 1.1 (Goseki & Ishizone, 2014).

Tabla 1.1 Relación entre estereoregularidad y propiedades térmicas del PMMA

| <b>Estereoregularidad</b> | <b>Temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>)</b> | <b>Temperatura de fusión (T<sub>m</sub>)</b> |
|---------------------------|---------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Isotáctico                | ≈50                                                     | 159                                          |
| Sindiotáctico             | ≈130                                                    | 150                                          |
| Atáctico                  | ≈90                                                     | 166                                          |

La síntesis de PMMA permite obtener a este polímero en su forma pura exhibiendo configuraciones isotácticas, sindiotácticas y atácticas, lo cual depende del iniciador, el disolvente utilizado y la alimentación de monómero. Además presenta importantes ventajas como son bajo costo, nula toxicidad, puede reciclarse y es altamente biocompatible. Estas destacables características han permitido que pueda ser utilizado en diversos campos como la aviación, la construcción, industria automotriz, publicidad, medicina y la industria electrónica. Por otro lado, bajo condiciones de irradiación, temperatura y humedad el PMMA puede presentar alteraciones físicas y químicas (Sansul y cols., 2023).

### 1.5.1 Iniciador (Peróxido de benzoílo)

El peróxido de benzoílo (BPO) es un polvo cristalino blanco cuya función es actuar como iniciador en las reacciones de polimerización de monómeros vinílicos vía radicales libres, tal como es el caso del metacrilato de metilo (MMA).

Para actuar como iniciador requiere de la aplicación de calor para romper el enlace O-O, de este modo se generan dos radicales libres benzoiloxi, como se observa en la figura 1.14, los cuales son capaces de romper el enlace pi del monómero vinílico. Los peróxidos como el BPO requieren de temperaturas superiores a 60°C para la descomposición y posterior formación de radicales libres. Sin embargo, un factor importante que afecta la velocidad con la que se descompone es que depende de la relación monómero-solvente del sistema (Carragher, 2011).

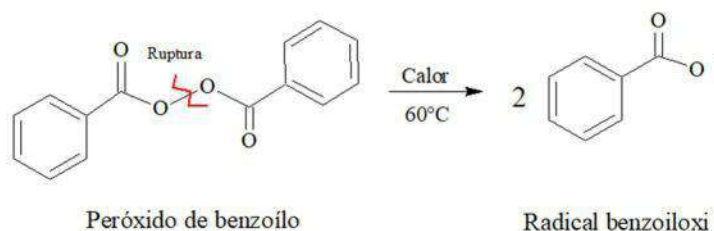


Figura 1.14 Estructura química del iniciador peróxido de benzoílo

### 1.5.2 Solvente etilacetato

La polimerización en solución es una técnica que permite limitar y controlar la temperatura y la viscosidad del sistema de reacción, debido a que el monómero y el iniciador se encuentran disueltos en un solvente. El solvente absorbe el calor generado y reduce la formación de zonas de calor acumulado, lo cual es beneficioso debido a que estas zonas ocasionan un incremento de la viscosidad y en consecuencia la disminución de la propagación del monómero o polimerización acelerada (Carraher, 2011). El solvente suele elegirse en función de la capacidad que tiene para disolver los componentes y evaporarse de la mezcla, en donde su punto de ebullición es otro factor importante, ya que debe estar por encima de la temperatura requerida para llevar a cabo la polimerización.

Uno de los solventes comúnmente utilizados es el etil acetato o también conocido como acetato de etilo, el cual físicamente es un líquido volátil e incoloro de olor acre, cuya estructura química se observa en la figura 1.15. Es moderadamente polar y presenta como ventajas que no es higroscópico ni tóxico, además no afecta el contenido del monómero MMA sobre el producto obtenido por polimerización vía radicales libres (Monaghan & Petrick, 2012).

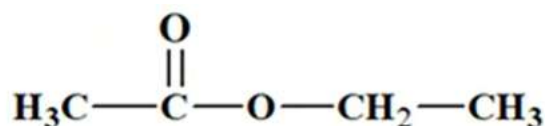


Figura 1.15 Estructura química del etil acetato

### 1.5.3 Polietilenglicol dimetacrilato (PEGDMA)

Aquella molécula con dos o más grupos en su estructura capaces de reaccionar con los grupos funcionales de una cadena polimérica se denomina agente entrecruzante o agente de entrecruzamiento, por lo cual su principal función es crear una estructura reticulada.

El entrecruzamiento producido en una estructura reticulada involucra la formación de enlaces covalentes entre las cadenas. Para lograr esto los agentes de entrecruzamiento deben ser compuestos multifuncionales que contengan:

- a) Mínimo dos enlaces polimerizables
- b) Al menos un doble enlace polimerizable y un grupo funcional reactivo con el monómero
- c) Al menos dos grupos funcionales reactivos con el monómero
- d) Metales polivalentes que permitan formar un entrecruzamiento iónico

El polietilenglicol dimetacrilato (PEGDMA) es un componentes derivado entrecruzable del polietilenglicol (PEG), como se observa en la figura 1.16, el cual se obtiene a partir de reemplazar grupos hidroxilos por grupos acrilatos del PEG. Físicamente es un líquido color transparente y de baja viscosidad. La reacción de entrecruzamiento puede obtenerse por dos rutas ya sea mediante polimerización térmica o por fotopolimerización. Cada monómero de PEGDMA contiene en su estructura dos grupos metacrilatos capaces de reaccionar con hasta otros dos grupos metacrilato creando finalmente enlaces covalentes. Por lo cual, cada monómero cuenta con la capacidad para unirse mediante enlaces covalentes hasta con otros cuatro monómeros (Soto y cols., 2012; Sabbatella y cols., 2020).

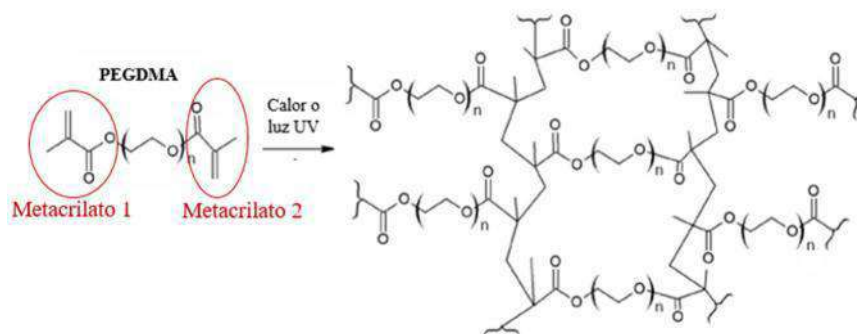


Figura 1.16 Entrecruzamiento del PEGDMA (Sabbatella y cols., 2020)

## **1.6 Aplicaciones de IPN's a base de PU/PMMA**

Algunas aplicaciones reportadas para redes IPN de PU/PMMA abarcan diversas áreas como son tecnología, medicina, construcción e industria automotriz. Por ejemplo, la incorporación de polianilina en un sistema de IPN's permite combinar la conductividad eléctrica de la polianilina con la resistencia mecánica estable y deseable de polímeros aislantes (PU/PMMA). Esto permite encontrar aplicaciones como material de antena en teléfonos móviles, como rodillo de papel antiestático en una impresora y como bolsa de embalaje preventiva para empaquetar productos electrónicos (Jeevananda y cols. 2003).

En aplicaciones médicas las IPN's de PU/PMMA pueden ser utilizadas como biomaterial para dispositivos uretrales debido a que esta combinación produce una tasa de incrustación más lenta y aumenta la resistencia a la tracción encontrándose numerosas áreas de oportunidad en el sector de la salud (Jadhav y cols., 2017).

Otra aplicación está relacionada con recubrimientos funcionalizados hidrofóbicos. Es posible generar recubrimientos IPN's a base de PU/PMMA en forma de suspensión coloidal en un solvente orgánico y adicionadas con partículas hidrofóbicas de sílice para superficies de autolimpieza en el área de construcción (Yau-Wong y cols., 2019). Asimismo las resinas de uretano-acrilatos curables por UV al presentar buenas propiedades mecánicas y químicas comparadas con otras resinas curables, cuentan con posibles aplicaciones en curado dual para recubrimientos de automóviles brindando la oportunidad de crear materiales basados en recursos naturales (polioles naturales) con resistencia mecánica y desgaste (Marinovic y cols., 2010).

También pueden ser utilizadas como materiales amortiguadores de sonido y vibraciones debido a sus altas propiedades viscoelásticas dentro del rango de temperatura de transición vítrea (Moradi y cols., 2018). La combinación PU/PMMA permite obtener un material fuerte y transparente, que sea suficientemente flexible para absorber la energía de un impacto y suficientemente rígido para permanecer estable durante su uso en parabrisas, ventanas o como protección ocular (Carraher, 2011).

## 1.7 Generalidades del sargazo

El sargazo es una macroalga marina del género *Sargassum* que presenta un color parduzco y que además se encuentra clasificada dentro de la clase de algas más abundantes y de mayor tamaño perteneciendo al grupo de las feofitas (*Phaeophyceae*). Su distribución se concentra en zonas tropicales y subtropicales del mar, en específico del océano Atlántico Norte y se extiende a lo largo una zona de gran formación denominada Gran Cinturón de Sargazo del Atlántico o mar de los sargazos. El color específico del alga puede variar según la especie y estado del alga desde un marrón dorado hasta un verde negruzco, sin embargo se descompone rápidamente después de ser arrastrada a la orilla, cambiando su color a tonos rojizos y más oscuros. El arribo a las playas mexicanas ocurre como consecuencia de las corrientes marinas y el viento que logran arrastrar el sargazo (Wang y cols., 2019).

Las especies involucradas en el arribo a las costas de México cuentan con vesículas llenas de gas (especies pelágicas), las cuales permiten que floten en el mar y puedan desarrollarse por alrededor de 1 año. Dentro de las especies flotantes que arriban se encuentra el sargazo natans que tiene tallos lisos y el sargazo fluitans que tiene tallos o estirpes espinosos, estas especies tienen una longitud que va desde los 10 a los 40 cm.

La composición de las especies de sargazo cuenta con una extensa cantidad de componentes bioactivos los cuales varían de acuerdo a diversos factores como el tipo de alga, el origen geográfico, época del año, la parte de la planta analizada, así como los métodos de extracción. Sin embargo generalmente están compuestas de polisacáridos como alginato, agar, carageno y fucoidano así como celulosa, hemicelulosa y lignina. La composición de biomasa seca del sargazo de acuerdo a lo reportado por Rabemanolontsoa y Saka en 2013 es de celulosa (20.3%), hemicelulosa (42.8%), lignina (7.3%), proteínas (9.6%) y otros (19.1%).

En la pared celular externa se encuentran el alginato y fucoidano y la parte interna consiste de fibras de componentes celulósicos, los cuales aportan rigidez, como se observa en la figura 1.17. Debido a la presencia de alginato absorbe minerales y metales pesados del agua en que crecen tales como aluminio, calcio, fierro, potasio, arsénico, cadmio, zinc y plomo, entre otros (Ortega-Flores y cols., 2022; Paredes y cols. 2023;).

Los macronutrientes del alga varían de acuerdo a la etapa de crecimiento en que se encuentren, ya que al final de su tiempo de vida estos componentes tienden a disminuir (Hernández, 2014). La reproducción tanto de la especie natans y la especie fluitans ocurre mediante la reproducción vegetativa, la cual se produce mediante la fragmentación de secciones de los tallos. Lo anterior se debe a que estos tallos al romperse o fragmentarse vuelven a crecer.

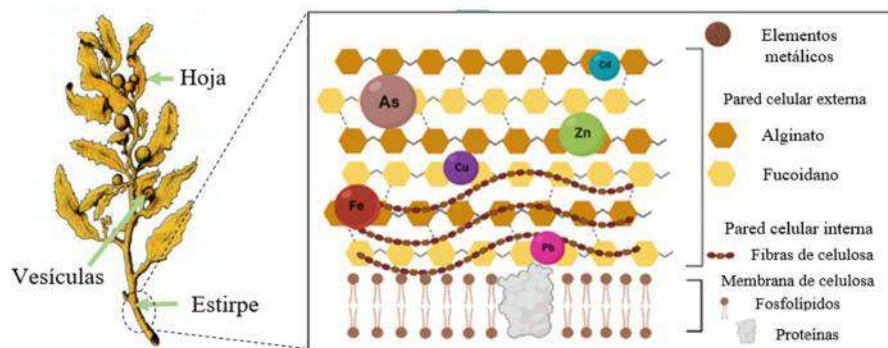


Figura 1.17 Esquema de la pared celular de algas cafés (Ortega-Flores y cols. 2022)

Además la temperatura del mar es otro factor determinante en su crecimiento, ya que a temperaturas altas de hasta 30°C exhiben tasas de crecimiento superiores, mientras que a temperaturas menores a 18°C no sobreviven en el agua.

Dentro de las posibles y potenciales aplicaciones del sargazo, como se aprecia en la figura 1.18, se ha reportado que puede proporcionar rutas sostenibles y alternas como fuente de materia prima para la obtención de biocombustibles, para la extracción de azúcares, proteínas, alginatos y fucoidanes y para alimento vacuno. Además puede ser empleado para la obtención de antioxidantes, fertilizantes, componentes para cosméticos, celulosa y productos en la fabricación de zapatos, ladrillos, barnices, papel, así como servicios para la remediación de impactos ambientales como lixiviados (Godínez y cols., 2021).

En Tamaulipas, México se han desarrollado algunas investigaciones de su utilización en asfaltos, elastómeros y polímeros termoplásticos como polipropileno y SBS por ejemplo (Escobar y cols.,

2021; García y cols., 2022). Así como fuente de materia prima para la obtención de biogás (Hernández, 2014).



Figura 1.18 Aplicaciones del sargazo

Además en 2021 se reportó la composición química de sargazo recolectado de Playa Miramar en Ciudad Madero, Tamaulipas, para el estudio de las interacciones químicas o físicas en una matriz de sargazo y asfalto (Escobar y cols., 2021). La caracterización del alga se realizó mediante la extracción de compuestos volátiles mediante la técnica de espacio de cabeza de Cromatografía de Gases/Espectrometría de Masas (GC/MS) en donde se identificaron 24 compuestos.

Los compuestos predominantes fueron el propilenglicol (15.7% en peso) y el 5-metil-2-furancarboxaldehído (13.64% en peso). Sin embargo como se mencionó anteriormente diversas investigaciones apuntan a que la composición química del sargazo varía de acuerdo a la fecha y el lugar en donde es recolectado, siendo los periodos comprendidos de Febrero-Mayo y Agosto-Noviembre, las fechas en que arriban en mayor cantidad en Tamaulipas (Hernández y col., 2014).

## 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Materiales y reactivos

Los materiales utilizados en la síntesis de IPN's de PU/PMMA así como la información técnica de los mismos se enlistan en las tablas 2.1 y 2.2. Todos los reactivos químicos se utilizaron sin ningún proceso de purificación previo. Además como modificador natural se utilizó sargazo de la especie *S. natans*, el cual se recolectó de playa Miramar en Ciudad Madero, Tamaulipas, México.

Tabla 2.1 Materiales requeridos para la elaboración de PU.

| Función      | Material                          | Información técnica                                                                         |
|--------------|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Poliol       | Aceite de castor/Aceite de ricino | Marca Aldrich<br>Densidad: 0.961 g/ml a 25°C                                                |
| Diisocianato | Hexameten diisocianato (HDI)      | Marca Aldrich<br>Pureza: 99%<br>Densidad: 1.047 g/ml a 20°C<br>Peso molecular: 168.19 g/mol |

Tabla 2.2 Materiales requeridos para la elaboración de PMMA.

| Función                    | Material                                | Información técnica                                                                                 |
|----------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Monómero                   | Metacrilato de metilo (MMA)             | Marca Sigma-Aldrich<br>Pureza: 99%<br>Densidad: 0.936 g/ml a 25°C<br>Peso molecular: 100.12 g/mol   |
| Iniciador                  | Peróxido de benzoílo (BPO)              | Marca Aldrich<br>Pureza: 75%<br>Peso molecular: 242.23 g/mol                                        |
| Solvente                   | Acetato de etilo                        | Marca Aldrich<br>Pureza: 99.5%<br>Peso molecular: 88.11 g/mol                                       |
| Agente de entrecruzamiento | Polietilenglicol dimetacrilato (PEGDMA) | Marca Sigma-Aldrich<br>Peso molecular promedio: 535-575 g/mol<br>80-120 ppm MEHQ<br>270-330 ppm BHT |

### 2.1.1 Diseño de experimentos

Las IPN's se prepararon por duplicado para asegurar la repetitividad del método variando tanto la relación de polímeros PU/PMMA así como la concentración de sargazo, como se muestra en la tabla 2.3. Además se utilizaron concentraciones constantes de iniciador de peróxido de benzoílo al 2.5% p/p y agente de entrecruzamiento (polietilenglicol dimetacrilato) al 2% p/p. El tamaño de partícula seleccionado para el modificador natural (sargazo) es de 53 micrómetros.

Tabla 2.3 Diseño experimental de IPN's a base de PU/PMMA

| Clave        | Relación PU/PMMA (% peso) | Concentración de sargazo (% peso) |
|--------------|---------------------------|-----------------------------------|
| IPN-25/75-S0 | 25/75                     | 1                                 |
| IPN-25/75-S1 |                           | 3                                 |
| IPN-25/75-S3 |                           | 5                                 |
| IPN-25/75-S5 |                           | 5                                 |
| IPN-50/50-S0 | 50/50                     | 1                                 |
| IPN-50/50-S1 |                           | 3                                 |
| IPN-50/50-S3 |                           | 5                                 |
| IPN-50/50-S5 |                           | 5                                 |
| IPN-75/25-S0 | 75/25                     | 1                                 |
| IPN-75/25-S1 |                           | 3                                 |
| IPN-75/25-S3 |                           | 5                                 |
| IPN-75-25-S5 |                           | 5                                 |

\*S0: muestras de referencia o blancos

### 2.2 Obtención del modificador natural

Una vez recolectado el sargazo se lavó con agua destilada y etanol para remover impurezas y el exceso de alcalinidad del agua de mar. Después se secó en horno a 45°C por 1 día para deshidratar el alga y remover compuestos volátiles presentes. Posteriormente se trituro en un molino pulverizador marca Biolomex hasta generar un polvo fino, inmediatamente se tamizó empleando un número de malla 270 (53 micrómetros) hasta obtener partículas uniformes. Finalmente se colocó en un frasco para su conservación y posterior caracterización. La metodología realizada se muestra de forma resumida en la figura 2.1.



Figura 2.1 Método de obtención de partículas de sargazo

### 2.3 Preparación de IPN's

La síntesis de IPN's se realizó siguiendo el método secuencial y una metodología modificada basada en el trabajo de Gómez y cols. (2008). Para la formación de la red de PU se mezcló aceite de ricino y las partículas de sargazo en un matraz de vidrio durante 15 minutos con agitación constante y ligero calentamiento (50°C). El calentamiento se aplicó para disminuir la viscosidad del aceite de ricino y mejorar su incorporación con las partículas de sargazo. Después se añadió HDI y se elevó la temperatura hasta 60°C, una vez alcanzada esta temperatura se dejó mezclar por 20 minutos más para favorecer la formación del prepolímero de PU.

Posteriormente se agregó el monómero MMA, entrecruzante (PEGDMA) y solvente (relación 1:1) de forma conjunta para hinchar la red del prepolímero de PU, por lo cual se dejó mezclar por 5 minutos más. Se elevó la temperatura hasta 70°C y se añadió el iniciador BPO hasta la obtención de una solución ligeramente viscosa, con el objetivo de favorecer el entrecruzamiento del PMMA sobre la matriz de poliuretano como se observa en la figura 2.2.

Una vez terminado este tiempo, la solución todavía en reacción se vació en porciones de 30 ml en moldes de silicón para formar placas de aproximadamente 10 x 10 cm y espesor uniforme. Después los moldes se dejaron a temperatura ambiente por 24 horas para continuar con la formación de la red de PU y finalmente se sometieron a calentamiento en estufa de vacío a 60°C por 48 horas para continuar el proceso de polimerización, entrecruzamiento e interacción del PMMA (figura 2.3), además de permitir la evaporación de solvente y componentes volátiles residuales.

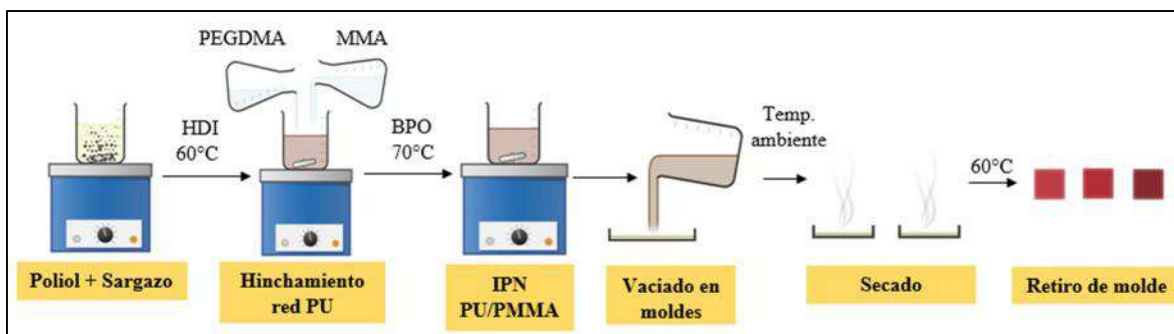


Figura 2.2 Síntesis de IPN's PU/PMMA modificadas con sargazo

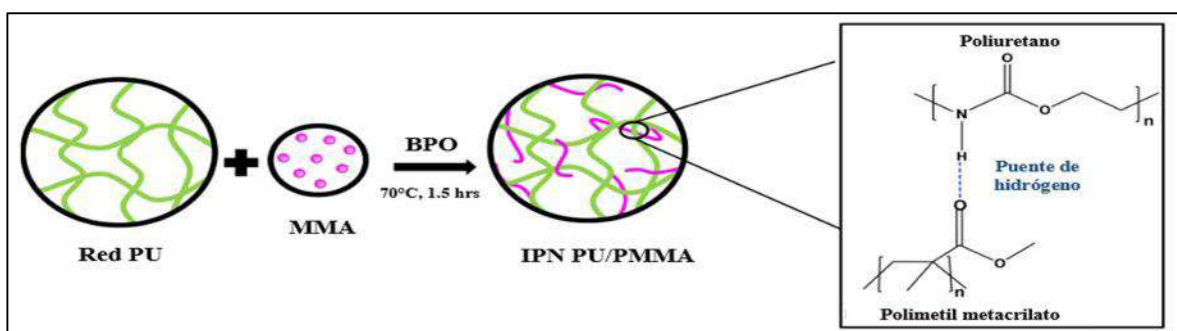


Figura 2.3 Representación de la interacción en la red PU/PMMA (Tiwari y cols., 2024)

## 2.4 Técnicas de caracterización

### 2.4.1 Difracción de rayos X

Para evaluar las fases cristalinas de las partículas de sargazo (modificador natural) se realizó el análisis de difracción de rayos X utilizando un equipo Bruker modelo D8 Advance. El intervalo fue de 5 a 40° en la escala de  $2\theta$  con un tamaño de paso de 0.02°. El tubo de rayos X fue de cobre (CuK $\alpha$  con  $\lambda=0.15405$  nm), un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA.

### 2.4.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica no destructiva de caracterización que detecta las vibraciones atómicas de moléculas presentes en una muestra como resultado de la excitación molecular bajo un haz de radiación infrarroja. A partir de esta información en sistemas IPN's esta técnica permite identificar los enlaces químicos de los

polímeros presentes en las redes, si la estructura se ha producido o no, grado de separación de fases, reactivos sin reaccionar así como el anclaje de componentes sobre las cadenas poliméricas.

Por lo cual, esta técnica se realizó con el propósito de conocer e identificar los grupos funcionales del modificador natural, el tipo de interacción entre el sargazo, el PU y el PMMA de las muestras, así como la identificación de posibles reacciones secundarias o reactivos residuales.

El análisis se realizó mediante un equipo marca Perkin Elmer modelo Spectrum One utilizando las condiciones de 16 barridos en un rango de espectro de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$  y una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Como se obtuvieron placas poliméricas se utilizó y adaptó un accesorio de ATR con punta de cristal de seleniuro de zinc para la medición y lectura en el equipo, como se observa en las figura 2.4.

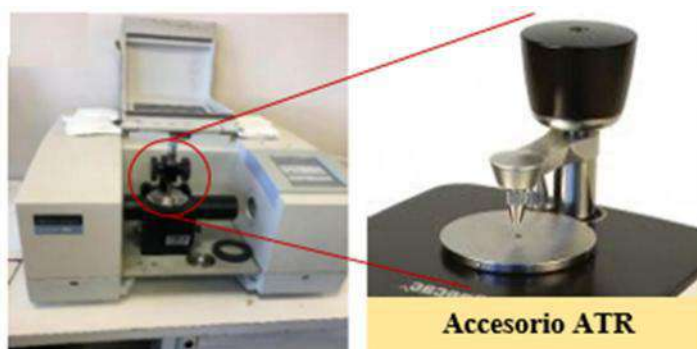


Figura 2.4 Equipo FTIR Perkin Elmer

### 2.4.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica que permite identificar los mecanismos de descomposición-degradación, componentes volátiles o humedad y contenido de masa residual generalmente. Para esto considera los cambios en el flujo de calor y pérdidas de masa en una atmósfera no reactiva (inerte), en donde la muestra es sometida a una rampa de temperatura o tiempo.

Para identificar los procesos de descomposición-degradación de las partículas de sargazo obtenidas el análisis se realizó en un rango de temperatura desde 30°C hasta 900°C mientras que para evaluar la estabilidad térmica de las IPN's por efecto de la incorporación del alga en la matriz las muestras se analizaron desde 30°C hasta 600°C. Se utilizó un equipo TA Instruments Q600 con un peso de muestra de 10±5 mg en un crisol de platino con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno y utilizando una velocidad de purga de 100 ml/min (figura 2.5).

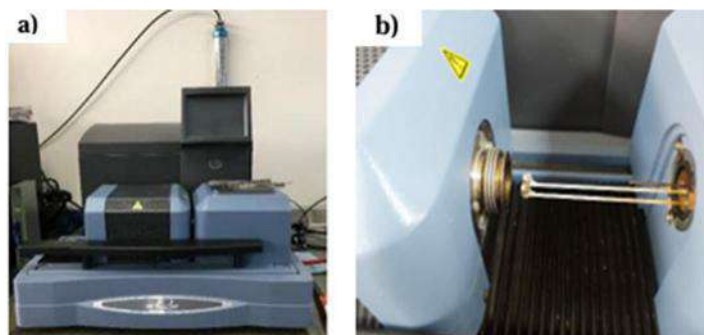


Figura 2.5 a) Equipo TGA/DSC TA-Instruments Q-600 y b) Portamuestra

#### **2.4.4 Análisis dinámico mecánico (DMA)**

El análisis dinámico mecánico permite evaluar el desempeño mecánico de un material sometido a una rampa de temperatura y bajo un esfuerzo aplicado. Esto permite obtener información sobre los cambios en el movimiento de las cadenas poliméricas como transiciones, relajaciones, capacidad para almacenar/ disipar energía, así como para determinar el comportamiento que predomina (rígido o viscoso).

Por lo cual, se utilizó con el propósito de evaluar el movimiento molecular, procesos de relajación, heterogeneidades estructurales, morfología y entrecruzamiento de las redes poliméricas sintetizadas por efecto de la adición de sargazo. El equipo utilizado es DMA modelo TA Instruments Q-800 con sistema de enfriamiento de ACS3 que emplea aire comprimido, la mordaza con la que se trabajó fue dual cantiléver, con frecuencia de 1 Hz, rango de temperatura de trabajo

de -60 a 200°C a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Las dimensiones de las muestras fueron aproximadamente de 40 mm x 13 mm x 3 mm.

#### **2.4.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica que se basa en la interacción de la muestra bajo efectos de calentamiento y enfriamiento sin involucrar pérdidas de peso, es decir, la cantidad de muestra sigue siendo la misma. Esto brinda información sobre las transiciones o cambios en los arreglos o disposición de las cadenas poliméricas asociados únicamente a efectos térmicos como procesos exotérmicos o endotérmicos.

De acuerdo a lo anterior, se utilizó esta técnica para identificar las transiciones del material, la separación de fases entre los polímeros así como el efecto en la disposición y conformación del sistema de redes por la adición de partículas de sargazo. El análisis se llevó a cabo mediante un equipo TA Instruments modelo DSC 8000 en un rango de temperatura desde -60°C hasta 180°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min utilizando muestras de 10±1 mg.

#### **2.4.6 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Esta técnica se utilizó para conocer el grado de dispersión de las partículas de sargazo, la compatibilidad o miscibilidad de los componentes y la separación de fases entre los polímeros. El análisis se realizó en un microscopio Hitachi TM-1000 a un voltaje de aceleración de 15 kV. Las muestras se montaron en soportes metálicos y se recubrieron al vacío con oro a  $7 \times 10^{-2}$  mbar utilizando argón en un pulverizador catódico EMS 550 con un aumento de 5000x.

#### **2.4.7 Pruebas de hinchamiento (ASTM D570-81)**

El porcentaje de hinchamiento permite estimar la capacidad de retención de solventes (agua, acetonitrilo y hexano), evaluar el comportamiento hidrofílico de las IPN's y determinar posibles aplicaciones. Para lo cual, se realizó siguiendo la metodología de Gómez y cols. (2008), la cual es

una adaptación de la norma ASTM D570-81, que mide la absorción de agua en todo tipo de plásticos cuando estos son sumergidos.

Esta norma es una guía para establecer los efectos de la exposición al agua o solventes sobre las dimensiones y apariencia, así como las propiedades mecánicas y eléctricas de plásticos. Además permite evaluar la uniformidad de materiales producidos. El procedimiento consistió en sumergir en agua muestras de aproximadamente 1 cm x 1 cm a temperatura ambiente (25°C) durante diferentes periodos de tiempo utilizando viales cerrados. Para esto se sumergen las muestras, se extraen del sistema inmerso en agua y se pesan por periodos de 24 horas hasta completar un tiempo total de 120 horas (5 días). Los cálculos se realizaron de acuerdo a la ecuación 2.1 y se sumergieron las muestras como se observa en la figura 2.6.

$$\% \text{Absorción} = \frac{W_f - W_i}{W_i} * 100 \quad \text{Ecuación 2.1}$$

$W_f$  = peso de la muestra hinchada o húmeda

$W_i$  = peso de la muestra inicial o seca

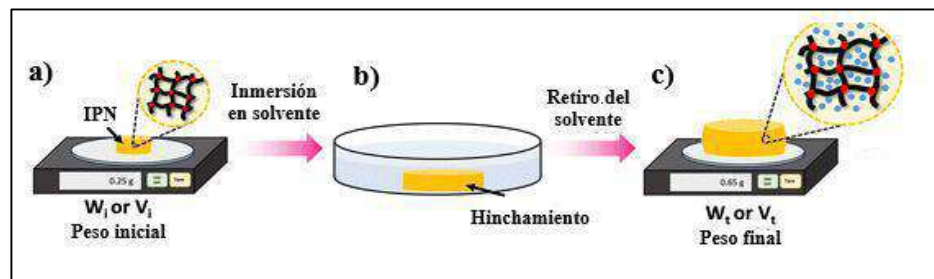


Figura 2.6 Pruebas de hinchamiento en IPN's PU/PMMA modificadas con sargazo

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Síntesis de IPN's

El proceso de elaboración de IPN's pasó por una serie de pruebas y modificaciones hasta obtener el idóneo partiendo de la metodología de Gómez y cols. (2008). Lo anterior con el propósito de sintetizar muestras con mejor apariencia, sin la presencia de reactivos residuales y la formación exitosa de los polímeros.

Los reactivos no fueron sometidos a procesos de purificación como la remoción de inhibidor en el monómero MMA o recristalización en el iniciador. Lo anterior debido a que se ha reportado que la ausencia de inhibidor en la fase de PMMA puede favorecer la polimerización simultánea entre la fase de PU y la fase de PMMA, lo cual afecta la apariencia de la IPN debido al crecimiento de dominios esféricos claros que son atribuidos a la incompatibilidad de las especies en crecimiento durante el proceso de polimerización (Bird y cols., 2013).

Las primeras muestras que se prepararon fueron las IPN-50/50-S0 que corresponden al blanco, las cuales siguieron la metodología antes mencionada. Primero se mezcló aceite de ricino y HDI a temperatura ambiente hasta homogenizar. Después se añadió el monómero MMA, N,N-metilenbisacrilamida (NNMBA) como agente de entrecruzamiento y el solvente (relación 1:1) para hinchar la red de PU. Se calentó la solución y una vez que se alcanzó 60°C se agregó el iniciador ACVA y el catalizador dibutil dilaureato de estaño (DBTL).

Se dejó reaccionar por 30 minutos para favorecer el entrecruzamiento del PMMA sobre la red de PU y todavía en reacción la solución se vertió en moldes de vidrio de 10 x 15 cm. Posteriormente se dejó a temperatura ambiente por 24 horas y después en estufa a 60°C por 48 horas. Sin embargo la muestra no se logró formar, su consistencia resultó pastosa (similar al gel) y con presencia de gran cantidad de burbujas.

De acuerdo a búsqueda bibliográfica se cambió la forma de sintetizar PU en la IPN, ya que se encontró la existencia de otra ruta de síntesis del polímero sin el empleo de catalizador y a través de calentamiento a 60°C, el cual actúa como catalizador y permite acelerar la reacción de polimerización del PU (Kong y cols., 2016; Nurman y cols., 2021).

Por lo tanto se decidió agregar calentamiento durante 15 minutos en la etapa de formación del prepolímero de PU y antes de añadir los reactivos para la síntesis de PMMA. Lo anterior permitió que se obtuvieran muestras con algunas burbujas en su estructura como se observa en la figura 3.1.



Figura 3.1 IPN-50/50-S0

Para la síntesis de la matriz con mayor concentración de modificador (IPN-50/50-S5) las partículas de sargazo fueron añadidas al inicio junto con el aceite de ricino hasta homogenizar y con un calentamiento ligero ( $T = 45^{\circ}\text{C}$ ) para disminuir la viscosidad del aceite de ricino y favorecer el mezclado. Después se añadió HDI y la solución se incrementó hasta  $60^{\circ}\text{C}$  durante 20 minutos para la formación del prepolímero de PU. Una vez homogenizada esta solución se añadió el monómero, entrecruzante y solvente para hinchar la red de PU.

Posteriormente se agregó el iniciador (ACVA) y se dejó reaccionar a la misma temperatura para favorecer la formación de la fase de PMMA sobre la fase de PU durante 30 minutos. Finalmente se dejó a temperatura ambiente por 24 horas y a  $60^{\circ}\text{C}$  en estufa. Sin embargo, se formaron muestras rugosas, porosas y con burbujas. Además se observó que las partículas precipitaron y presentan zonas opacas de color blanco, ver figura 3.2.

A estas muestras se les realizó análisis FTIR para verificar la formación de PU y PMMA, pero se observó que únicamente se formó PU y quedó monómero MMA sin reaccionar. De acuerdo a lo anterior se decidió descartar el molde de vidrio y se cambió por moldes de silicón, asimismo se cambió el iniciador ACVA por peróxido de benzoílo (BPO). El proceso se repitió con el propósito de observar la influencia del nuevo molde.

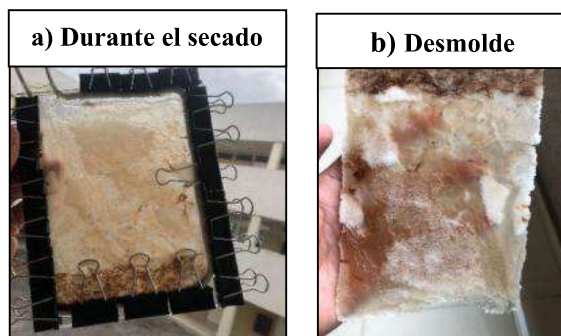


Figura 3.2 IPN-50/50-S5 a) Durante el secado a 60°C y b) Después del desmolde de placas de vidrio

En la figura 3.3 se observó la formación de muestras de mejor apariencia comparadas a las anteriores. Sin embargo, a pesar de utilizar dos geometrías distintas para las muestras se observó la formación de escamas u hojuelas en ambos moldes. Además se repitió la preparación con muestras modificadas con 5% de sargazo y se encontró la misma formación de hojuelas y burbujas.

De acuerdo a lo anterior este efecto se atribuyó a la presencia del agente de entrecruzamiento. Por lo cual, se eligió cambiar el agente de entrecruzamiento de NNMBA a Polietilenglicol dimetacrilato (PEGDMA) y aplicar vacío durante el proceso de secado en estufa con el propósito de obtener muestras más homogéneas y disminuir la presencia de burbujas y la rugosidad.

De esta forma para trabajos futuros se sugiere la aplicación de baño ultrasónico, lo cual podría disminuir la presencia de burbujas durante la síntesis. Además con base en los resultados de espectroscopía FTIR la fase de PMMA formada fue muy pequeña. Con la finalidad de favorecer la formación de esta fase se eligió incrementar la temperatura hasta 70°C y hasta la formación de una solución ligeramente viscosa.

Este punto indicó el inicio de la formación del prepolímero de PMMA dentro de la red de PU debido a un entrelazamiento, el cual se tomó como referencia antes del proceso de vaciado a moldes (Zhang y cols., 2017). Asimismo para favorecer la dispersión de las partículas y evitar acumulación en el fondo se eligió alcanzar esta viscosidad antes de vaciar a los moldes (Sánchez-López y cols., 2014).

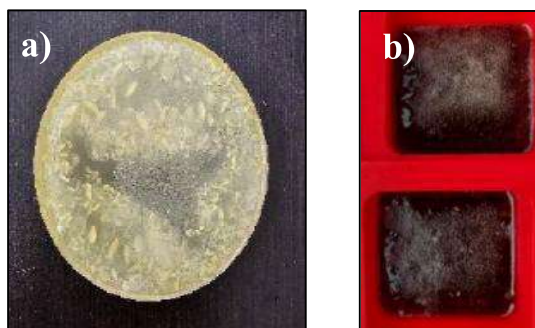


Figura 3.3 a) IPN-50/50-S0 y b) IPN-50/50-S5

Una vez alcanzado este punto se vaciaron volúmenes iguales de solución a los moldes de silicón rectangulares y se dejaron a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se colocaron en estufa a 60°C por 48 horas. Después del proceso de secado a temperatura ambiente se observó la gelificación y el comienzo de la formación de la red IPN con una apariencia notablemente mejorada, sin escamas, homogéneas y sin burbujas o precipitación de partículas (Figura 3.4). Por lo que este proceso se fijó como el método final, el cual se encuentra descrito en el capítulo 2 del presente trabajo.

Además con esta metodología establecida se varió la relación de poliol/HDI así como la concentración de monómero MMA hasta obtener aquellas relaciones y concentraciones en las cuales se verificó la ausencia de reactivo residual (HDI o MMA).

Después de que se estableció lo anterior se procedió a preparar las IPN's de relación 25/75 y 75/25 con y sin partículas de sargazo. Para las IPN's de mayor contenido de PMMA se encontró que tiempos muy prolongados afectaron la polimerización haciendo que se incrementara la temperatura súbitamente y polimerizara instantáneamente debido a la mayor cantidad de PMMA presente, como se observa en la figura 3.5. Asimismo se observó que aquellas relaciones con mayor contenido de esta fase se tornaron viscosas en menor tiempo comparadas a aquellas con mayor contenido de la fase de PU (relación 75/25), las cuales requirieron mayores tiempos para obtener una consistencia ligeramente viscosa.



Figura 3.4 Proceso de secado de muestras IPN-50/50-S5



Figura 3.5 Gelificación y aglomeración instantánea de IPN-25/75-S0

### 3.1.1 Apariencia de IPN's sintetizadas

En la tabla 3.1 se presenta el lote de muestras de referencia PU/PMMA sintetizadas así como su comparación con los homopolímeros de PU y PMMA. Al incrementar la cantidad de PU la transparencia de las muestras disminuyó y se tornaron amarillas. El sistema IPN con mayor contenido de PU (75/25) presenta un ligero color amarillo que podría asociarse a la presencia de PU, ya que de forma pura este polímero presenta la misma tonalidad.

Lo anterior puede relacionarse a la naturaleza del aceite de castor utilizado en la síntesis, debido a que este reactivo es de coloración amarillenta que proviene de las semillas de la planta de ricino

empleado (Shirke y cols., 2015). O por otro lado este amarillamiento puede atribuirse a un proceso de degradación inducido por la luz (UV) y el oxígeno del ambiente.

Tabla 3.1 Aspecto físico de IPN's PU/PMMA de referencia

| PMMA                                                                              | 25/75<br>PU/PMMA                                                                  | 50/50<br>PU/PMMA                                                                  | 75/25<br>PU/PMMA                                                                   | PU                                                                                  |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |  |

Además al tacto se encontró que relación de polímeros modificó la consistencia y rigidez del material, ya que las IPN's siguen una tendencia de ser más rígidas conforme se incrementa el contenido de la fase de PMMA y de forma inversa al incrementar la fase de PU son más flexibles. Esto se debe a las propiedades que cada polímero brinda por separado.

En la tabla 3.2 se observan las muestras sintetizadas en los tres niveles de concentración de sargazo así como de relación de polímeros. Las IPN's de relación 25/75 modificadas con sargazo mostraron ser homogéneas, brillosas y lisas de color café oscuro. Esto se debió a la ausencia de sedimentación de partículas y formación de una matriz polimérica cohesiva durante la síntesis.

Además al contener mayor cantidad de PMMA adquirieron mayor rigidez respecto a las IPN's 50/50 y 75/25 modificadas con sargazo, así como un mayor grado de brillo superficial atribuido a la naturaleza de la fase predominante. Mientras que un exceso de PU generó muestras más flexibles en el sistema 75/25 y más opacas. En cuanto a la presencia de sargazo se observó una tendencia de aumento de coloración café oscuro conforme se incrementa el contenido del alga. Esta coloración se debe a la degradación de los pigmentos carotenoides presentes (fucoxantina) que son sensibles al calentamiento o ácidos y se transforman en feofitina, el cual es un compuesto de color marrón intenso (Wang y cols., 2019).

Tabla 3.2 Aspecto físico de IPN's sintetizadas de acuerdo al diseño experimental

| <b>25/75 PU/PMMA</b>                                                               | <b>25/75 PU/PMMA<br/>1% Sargazo</b>                                                | <b>25/75 PU/PMMA<br/>3% Sargazo</b>                                                 | <b>25/75 PU/PMMA<br/>5% Sargazo</b>                                                  |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|   |   |    |   |
| <b>50/50 PU/PMMA</b>                                                               | <b>50/50 PU/PMMA<br/>1% Sargazo</b>                                                | <b>50/50 PU/PMMA<br/>3% Sargazo</b>                                                 | <b>50/50 PU/PMMA<br/>5% Sargazo</b>                                                  |
|   |   |    |   |
| <b>75/25 PU/PMMA</b>                                                               | <b>75/25 PU/PMMA<br/>1% Sargazo</b>                                                | <b>75/25 PU/PMMA<br/>3% Sargazo</b>                                                 | <b>75/25 PU/PMMA<br/>5% Sargazo</b>                                                  |
|  |  |  |  |

### 3.2 Caracterización de partículas de sargazo

#### 3.2.1 Difracción de rayos X

El sargazo es considerado un alga pelágica, sin embargo a pesar de los diversos impactos negativos que ocasiona en su entorno se ha reportado que puede absorber CO<sub>2</sub> de la atmósfera y transformarlo en carbonato de calcio en su fase calcita (CaCO<sub>3</sub>) y/o dolomita (CaMg(CO<sub>3</sub>)) produciendo sedimentos al término de su vida.

Lo anterior se debe a que el sargazo cuenta con al menos 3 maneras de capturar CO<sub>2</sub>. La primera a través de la fotosíntesis, la segunda a través de macrofauna en su estructura tanto móvil como

adherida y la tercera es a partir de la producción interna de carbonato de calcio en forma de calcita (Muñoz, 2013). Algunos estudios sugieren que la producción interna de carbonato de calcio se debe al proceso de descarbonización del alginato presente en su estructura (Bauta y cols., 2024).

A través de esta técnica se logró confirmar la presencia de carbonato de calcio, que se observa mediante el patrón de rayos X de la figura 3.6, en donde el pico definido e intenso en  $2\theta \approx 30$  se atribuye a la fase calcita junto con las señales pequeñas en  $2\theta \approx 37, 41, 44, 48$  y  $49$  (López-Sosa y cols., 2020). Resultados similares fueron reportados por Paraguay-Delgado y cols., 2020 para algas pelágicas de sargazo, en donde se encontraron calcita y dolomita desde el tallo hasta las hojas.

Los picos anchos y baja intensidad alrededor de  $14$  y  $23$  respecto  $2\theta$  indican la presencia de celulosa nativa o tipo I, en el que en algas como el sargazo su origen se asocia a la presencia de celulosa  $I\alpha$  (Doh y cols., 2020).

Aunque varios estudios no mencionan la presencia de calcita en la calcinación de varias especies de sargazo, sí reportan un contenido de cenizas de hasta un 36%, siendo el calcio el principal elemento, lo que sugiere la presencia de carbonato de calcio (Paraguay-Delgado y cols., 2020).

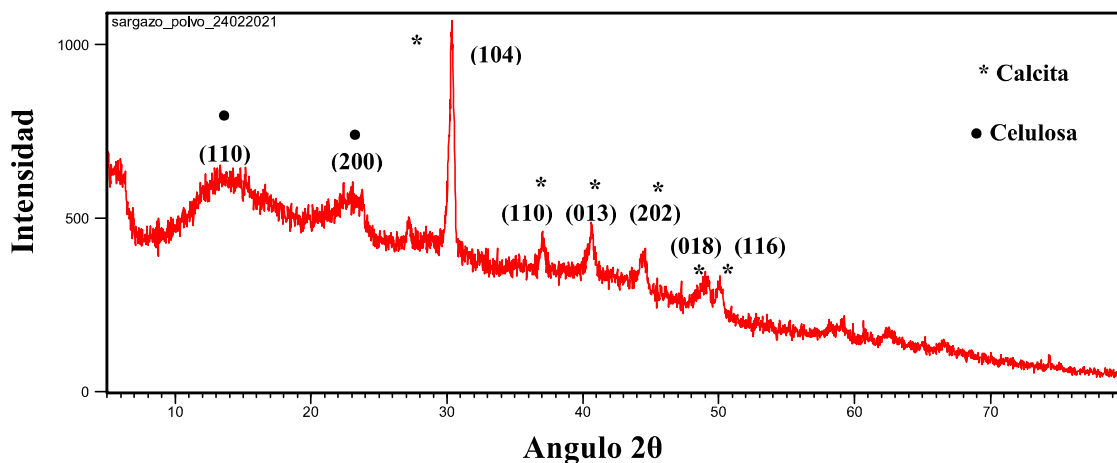


Figura 3.6 Patrón de difracción de rayos X de partículas de sargazo

### 3.2.2 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 3.7 se muestra el espectro IR de las partículas en donde se observa una banda intensa y ancha en  $3409\text{ cm}^{-1}$ , la cual se atribuye al estiramiento vibracional del enlace OH presente en la pared celular externa de alginatos y fucoidanos así como también de la parte interna de fibras de componentes celulósicos (Ortega y cols., 2022).

La señal débil en  $2926\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento vibracional C-H de compuestos alifáticos, la intensidad baja se debe a que las algas pardas como el sargazo comparten un porcentaje bajo de lípidos ya que principalmente acumulan carbohidratos para la reserva energética como el manitol y la laminarina (Peniche y cols., 2024).

Las bandas de intensidades altas entre  $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  representan enlaces conjugados y no conjugados del grupo carbonilo C=O de la lignina, mientras que aquellas señales entre  $1630$  y  $1406\text{ cm}^{-1}$  representan el estiramiento C=C de lignina y compuestos aromáticos (compuestos fenólicos), lo cual se puede confirmar por las bandas a  $1637$  y  $1426\text{ cm}^{-1}$  respectivamente. Además el pico débil alrededor de  $1260\text{ cm}^{-1}$  puede atribuirse al estiramiento S=O en ésteres de sulfato (fucoidanos y polisacáridos sulfatados como el alginato) y al estiramiento C-O en fenoles. Lo anterior debido a que la pared celular de las algas cafés presenta una matriz fibrosa con espacios intracelulares ricos en polisacáridos sulfatados, grupos hidroxilos y carboxílicos (Doh y cols., 2020; López-Sosa y cols., 2020).

Los picos entre  $1160\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  ( $1160$ ,  $1058$  y  $1033\text{ cm}^{-1}$ ) forman una banda media con pequeños hombros a su costado, los cuales corresponden al estiramiento C-O característico de los carbohidratos de la pared celular externa (alginatos, fucoidanos y celulosa), así como los carbohidratos de reserva (laminaria y manitol) (Michel y cols., 2010; Peniche y cols., 2024). Por otro lado diversos estudios sugieren que la banda alrededor  $1058\text{ cm}^{-1}$  también puede indicar el estiramiento COC en el xilano de la hemicelulosa, siendo estas bandas características de diferentes tipos de Sargazo pelágico incluyendo las reportadas en las Costas del Caribe Mexicano (López-Sosa y cols., 2020).

Los pequeños picos aproximadamente en  $875\text{ cm}^{-1}$  y  $711\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la flexión de la molécula  $\text{CO}_3^{+2}$  (Paraguay-Delgado y cols., 2020; Peniche y cols., 2024). Los picos a  $818$  y  $617$

$\text{cm}^{-1}$  son difíciles de asignar a un grupo funcional, sin embargo un posible origen se atribuyen a la flexión vibracional C-H de los anillos aromáticos de los compuestos fenólicos en específico de las unidades *p*-hidroxifenilos de la lignina, siendo estos compuestos fenólicos metabolitos cruciales en la fisiología de las algas (Shen y cols., 2021; Peniche y cols., 2024).

Es importante mencionar que factores como la especie, la temperatura, la madurez así como el momento y lugar de recolección del alga influyen fuertemente en la composición de su estructura. Además comparado a las plantas terrestres el sargazo contiene diferente proporción de compuestos lignocelulósicos siendo constituido principalmente por carbohidratos de la pared celular externa como alginatos, fucoidanos, laminaria y manitol (Ortega y cols., 2022).

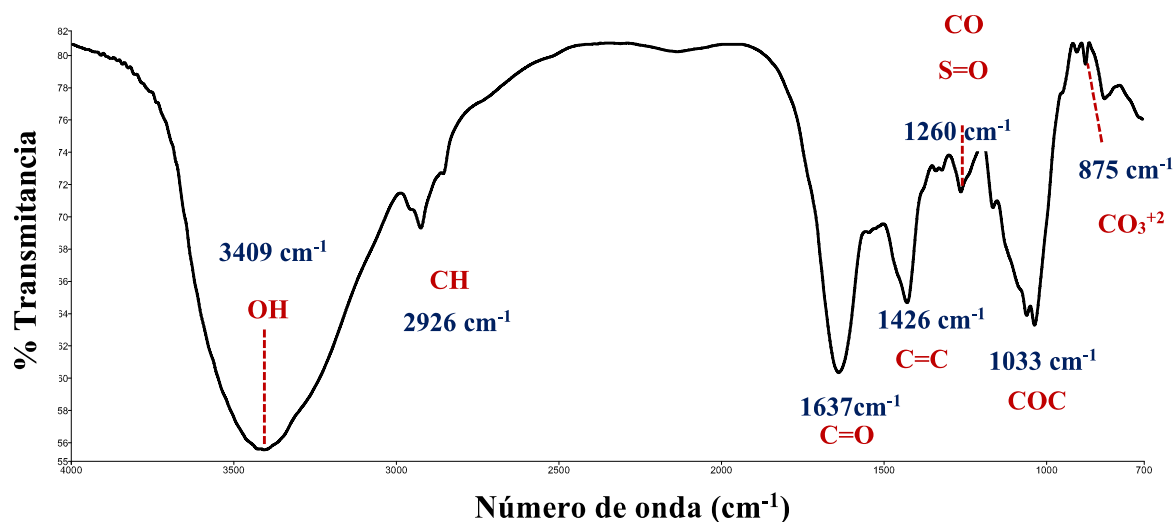


Figura 3.7 Espectro FTIR de partículas de sargazo

### 3.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

La figura 3.8 muestra los termogramas TGA y DTG de las partículas de sargazo, en los cuales es posible observar 3 zonas de pérdida de peso y descomposición. En la primera zona ocurre una pérdida de peso de aproximadamente 20% en el rango de temperatura de 30-230°C, lo cual sugiere que el alga aún retiene cierta cantidad de agua y/o compuestos volátiles como  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CH}_4$  o ácidos grasos volátiles a una temperatura de hasta 230°C.

La segunda zona es la principal zona de descomposición, la cual se presenta entre 230-630°C y en donde ocurren dos etapas de pérdida de peso y descomposición de hasta casi 40%. De acuerdo con la curva DTG es posible observar la presencia de dos picos intensos y un pequeño hombro. Ali y Bahadar (2017) reportaron que los dos picos de mayor intensidad que aparecen generalmente entre 276-296°C y entre 346-376°C respectivamente y pueden sufrir ligeros desplazamientos hacia bajas o altas temperaturas por efecto de la tasa de calentamiento del equipo debido a la naturaleza no conductora del calor de la biomasa de algas.

Asimismo atribuyeron el primer pico a la descomposición de fracciones de hemicelulosa. El pequeño hombro después de 340°C lo relacionaron a la descomposición de la lignina debido a que se descompone en un amplio rango de temperaturas.

Por otro lado, se ha reportado que el pico alrededor de 260°C también puede indicar la descomposición de alginatos seguido de un proceso de desvolatilización de fucoidanos alrededor de 312°C (Bauta y cols., 2024). Por lo cual debido a una superposición de picos la degradación de hemicelulosa y alginatos puede ocurrir alrededor de 261.72°C así como la degradación de fucoidanos alrededor de 324.57°C para las partículas de sargazo del presente trabajo considerando las señales obtenidas mediante el análisis FTIR. Sin embargo ellos mencionaron que también se ha reportado previamente un pico de degradación alrededor de 330°C que corresponde a la celulosa.

Por otro lado López-Sosa y cols. en 2020 indicaron la presencia de tres zonas de descomposición en alga pelágica de sargazo, siendo la segunda zona la que presentó la mayor pérdida de peso (50%) y con dos picos máximos de la curva DTG. Lo anterior lo atribuyeron a las reacciones químicas complejas fomentadas por la degradación térmica de los carbohidratos principales de celulosa y hemicelulosa debido a la despolimerización y agrietamiento, las cuales generalmente se presentan en el rango de temperatura de 186°C-306°C.

La tercera zona ocurre entre 630-900 °C. En esta zona se observa un pequeño pico en la curva DTG que abarca aproximadamente de 630-780°C, el cual se puede atribuir a la degradación de material inorgánico debido a la transformación térmica de algunos carbonatos y la eliminación de ciertos metales presentes en el sargazo (Ross y cols., 2008; López-Sosa y cols., 2020). Al término de esta etapa de acuerdo con la curva de pérdida de peso se presenta la formación de material carbonoso como residuo de alrededor de 32% en peso. Lo anterior puede ser explicado debido al proceso de

descarbonización de alginatos lo cual forma especies como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$  y estas especies a su vez se descarbonizan produciendo cenizas ricas en  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  y metales (Fourest y cols., 1996; Bauta y cols., 2024).

La presencia de cenizas ricas en  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  y metales como resultado de los carbonatos presentes en el sargazo se puede relacionar con los resultados obtenidos mediante la técnica de difracción de rayos X y análisis FTIR descritos anteriormente, en donde se mencionó la presencia de carbonato de calcio en su fase calcita.

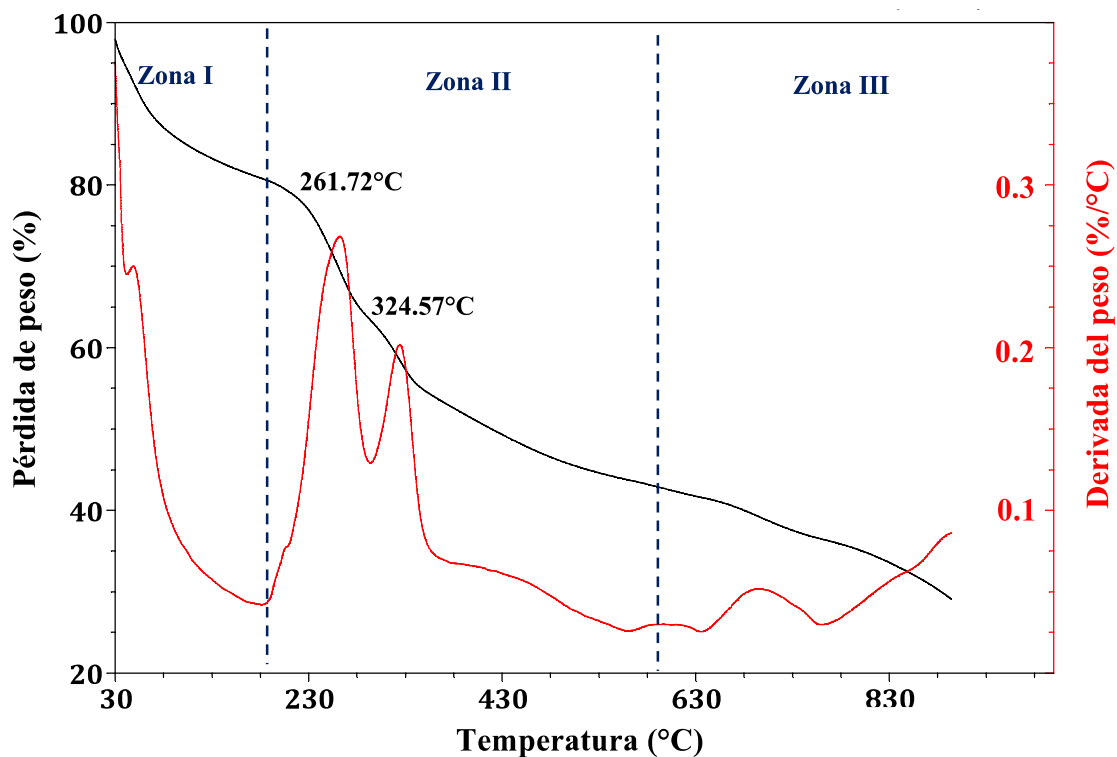


Figura 3.8 Termograma TGA/DTG de partículas de sargazo

### 3.3 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

De acuerdo a la figura 3.9 de las IPN's PU/PMMA de referencia en todas las relaciones preparadas no se observaron bandas de absorción características del grupo isocianato ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) sin reaccionar entre  $2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ , así como bandas anchas u hombros alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  atribuidos al estiramiento OH del aceite de castor en exceso (Moradi y cols., 2018). Lo anterior confirma la reacción completa entre el aceite de ricino y el HDI para la formación de PU.

Por otro lado la ausencia de señales entre  $1600\text{-}1660\text{ cm}^{-1}$  atribuidas a la vibración de estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{C}$  del monómero MMA confirman la reacción completa del PMMA. Además de la ausencia de la pequeña señal en  $774\text{ cm}^{-1}$  atribuida a la flexión fuera del plano del enlace  $=\text{C}-\text{H}$  que indica PMMA con cadenas terminadas por desproporción (Alizadeh y cols., 2021).

Es posible observar que todas las IPN's muestran las señales típicas del PU y el PMMA. Sin embargo, la relación de polímeros genera que algunas señales predominen más que otras como consecuencia del dominio de una fase sobre otra.

Las bandas características del PU que se encuentran alrededor de  $3342\text{ cm}^{-1}$  y  $1528\text{ cm}^{-1}$  son asociadas al estiramiento y flexión del enlace  $\text{N}-\text{H}$  presente en el enlace uretano (Moradi y cols., 2018). Además estas bandas se observaron con mayor intensidad para las IPN's de relación 50/50 y 75/25 en las que conforme aumenta la fase de PMMA disminuye su intensidad. De acuerdo a lo antes mencionado se observó una predominancia de la fase de PU respecto a la fase de PMMA para estas dos relaciones.

Las señales en  $2925\text{ cm}^{-1}$  y  $2855\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento del enlace  $\text{C}-\text{H}$ , las cuales disminuyen al incrementar la fase de PMMA. Además de esto la señal localizada alrededor de  $2900\text{ cm}^{-1}$  se divide. Esto puede relacionarse por el patrón tanto de PU como de PMMA producto de la variación del contenido de fases (Tiwari y cols., 2024).

Asimismo en la región de  $1690\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$  se observa que la banda se convierte en doblete para aquellas IPN's con mayor contenido de PU, lo cual se puede atribuir al estiramiento del grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) de este polímero. El primer pico del doblete en  $1740\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a grupos carbonilo formados a partir de aceite de ricino y enlaces uretano sin puentes de hidrógeno mientras que el segundo pico alrededor de  $1696\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la formación de puentes de hidrógeno entre

los grupos N-H y C=O en el segmento duro y los grupos éster o éster-oxígeno de los segmentos blandos del enlace uretano (Asefnejad y cols., 2011; Mora y cols., 2017).

La señal en  $1243\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento del enlace C-N, en donde esta señal disminuye al incrementar el contenido de PMMA y se forma un pequeño hombro, mientras que la señal en  $1143\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al estiramiento del enlace C-O del grupo éster en la cual a mayor contenido de PU tiende a formar una única señal definida y sin la presencia de hombros de menor intensidad comparada al PMMA puro (Syed y cols., 2022; Tiwari y cols., 2024; Reyes-Piña y cols., 2025).

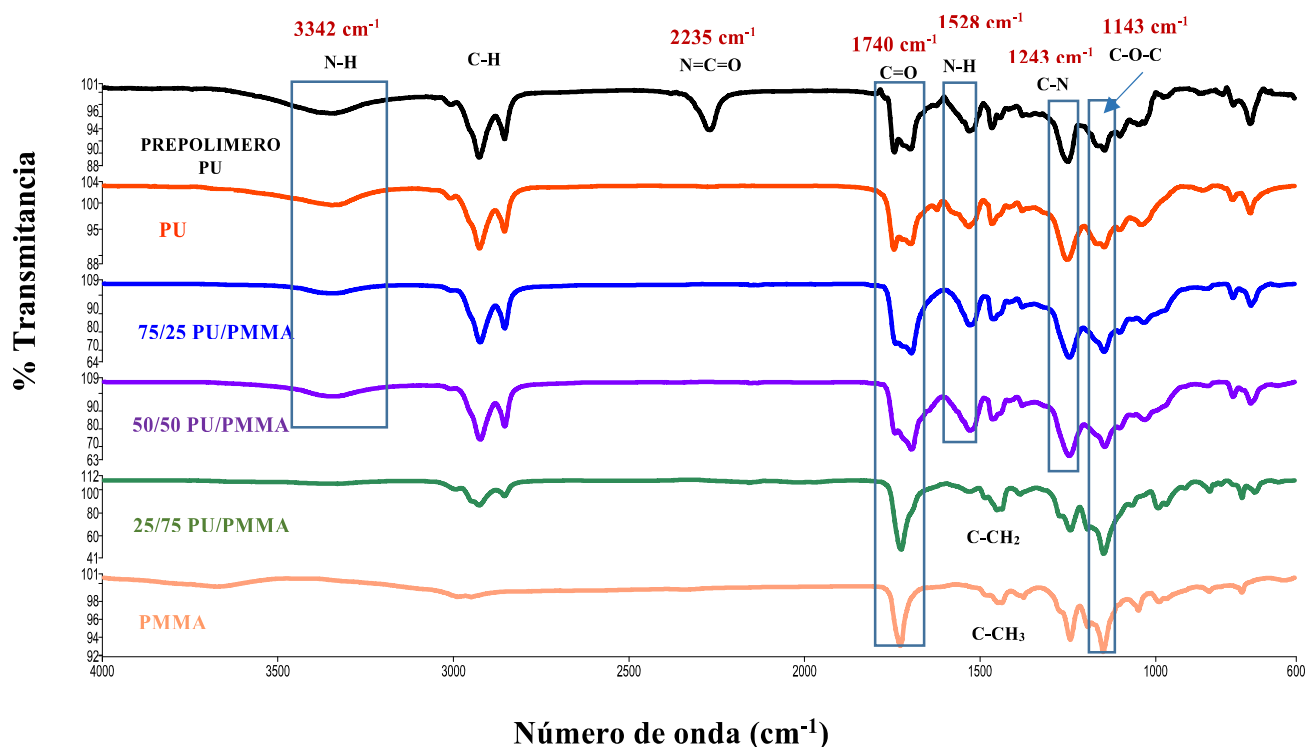


Figura 3.9 Espectro FTIR de PU, PMMA y redes IPN's

Por otro lado, se observa que conforme incrementa la cantidad de PMMA predominan las señales características de este polímero puro, lo cual es convincente debido a su mayor proporción en la relación 25/75 PU/PMMA. La característica principal del PMMA es la presencia de dos bandas estrechas de similar intensidad alrededor de  $1723\text{ cm}^{-1}$  y  $1145\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se atribuyen al estiramiento del grupo carbonilo C=O y el estiramiento asimétrico del grupo C-O-C en específico del enlace C-O-CH<sub>3</sub> de la cadena principal de PMMA.

Asimismo los pequeños picos en  $1469\text{ cm}^{-1}$  y  $1449\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a la deformación de los enlaces C-CH<sub>2</sub> y C-CH<sub>3</sub> respectivamente. Además se ha reportado que el PMMA puro presenta dos bandas tipo doblete en  $1140\text{ cm}^{-1}$  y  $1190\text{ cm}^{-1}$  así como  $1240\text{ cm}^{-1}$  y  $1265\text{ cm}^{-1}$  que son atribuidos a los estiramientos del grupo éster (Hamdalla y cols., 2019).

### **3.3.1 Sistema 25/75 PU/PMMA modificado con sargazo**

De acuerdo con la figura 3.10 en el sistema 25/75 PU/PMMA se observó que la adición de partículas de sargazo no generó señales adicionales que puedan sugerir reacciones secundarias o afectaciones a las polimerizaciones de las fases de PU y PMMA debido a la presencia de sargazo, ya que los espectros de las IPN's modificadas son muy similares al espectro de la IPN de referencia.

Además no se identificaron señales atribuidas a diisocianato sin reaccionar entre  $2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$  ni de MMA residual alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$ , así como bandas u hombros alrededor de  $3500\text{ cm}^{-1}$  atribuidos al estiramiento OH de aceite de castor en exceso o sargazo (Moradi y cols., 2018; Alizadeh y cols., 2021). Esto confirma que la presencia de las partículas no obstaculizó la formación de PU y PMMA.

Sin embargo no se observan las señales características del modificador natural alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  lo cual sugiere que los enlaces de su estructura se encuentran dentro del mismo rango de algunas señales de enlace del PU ya que algunos enlaces del sargazo se presentan casi en el mismo número de onda. Resultados similares fueron reportados por Leszczyńska y cols. (2021) quienes indicaron que no es posible observar con claridad las señales características de rellenos naturales lignocelulósicos en matrices que contengan PU debido al solapamiento de bandas en el mismo rango de señales de enlace de este polímero.

Además se identificó que en esta relación de fases se conserva la predominancia de las señales del PMMA sobre las señales de PU incluso al incorporar el modificador natural lo que confirma de nueva cuenta la exitosa síntesis de las dos fases.

La banda amplia en  $3332\text{ cm}^{-1}$  que indica el estiramiento NH del enlace uretano formado sigue una tendencia de disminuir conforme se incrementa el contenido de sargazo hasta prácticamente

desaparecer con 5% p/p de sargazo. Aunque en el presente trabajo no se utilizó un exceso de HDMI como indicador de la reacción con las partículas de sargazo, la ausencia de diisocianato sin reaccionar así como la disminución de las señales del enlace NH al incrementar la concentración de sargazo sugieren la incorporación del alga en la estructura del PU incluso al encontrarse en menor cantidad en el sistema.

Lo anterior se debe a que Syed y cols. (2022) estudiaron redes semi interpenetradas de poliéster insaturado (USP) y PU con alga *Spirulina Platensis* (SP) en donde utilizaron un exceso de HDMI y confirmaron la incorporación de SP sobre la estructura de PU debido a la disminución de las señales de enlaces uretano y enlaces diisocianato en el espectro FTIR al aumentar la cantidad de partículas de SP, tal como en esta investigación. Además la ausencia de hombros o desplazamientos hacia números de onda más altos indican que no existen grupos OH libres en su estructura ya que fueron incorporados a la estructura del PU o se encuentran formando puentes de hidrógeno (Porto y cols., 2021).

Al incrementar la cantidad de alga se mejora la competencia con el aceite de castor en la reacción de policondensación debido a que las partículas se encuentran en mayor cantidad. Sin embargo, es importante conocer la naturaleza de los proveedores de grupos OH. Por un lado el aceite de castor contiene grupos hidroxilo secundarios mientras que el sargazo contiene mayor cantidad de grupos OH libres como 1 grupo hidroxilo primario y 2 grupos hidroxilo secundarios en la estructura de celulosa, así como grupos hidroxilo secundarios del alginato, hemicelulosa y lignina (Singh y cols., 2006; Ortega-Flores y cols., 2022). Al haber un dominio de concentración de sargazo respecto al polirol se cree que es más fácil que ocurra la incorporación de sargazo sobre PU, lo cual puede explicar el hecho de que se observa un mayor grado de disminución de las señales N-H del enlace uretano.

Además como las señales de enlace del sargazo se encuentran solapadas con las del enlace del PU la disminución del estiramiento en  $3332\text{ cm}^{-1}$  también sugiere la interacción química del sargazo sobre la estructura del PU, ya que de acuerdo con Zafar y cols. (2022) esta situación en la que prácticamente desaparece del espectro la banda amplia alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  sugiere un consumo de grupos OH por reacción completa con los grupos diisocianato ( $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ ) del HDMI en poliuretanos sintetizados a base de alginato. Por otro lado, aunque las señales del sargazo a números de onda altos (mayores a  $300\text{ cm}^{-1}$ ) alrededor de  $1260\text{ cm}^{-1}$  se identifica un incremento de la señal

de intensidad que puede asociarse al estiramiento de enlace S=O de ésteres de sulfato (presente en fucoidanos y polisacáridos sulfatados como el alginato). Esto posiblemente se debe a que pesar de formar PU híbrido la cantidad sintetizada es pequeña como resultado de su baja proporción en la matriz bifásica. Este hecho permite que el resto de partículas sean detectadas al encontrarse el PMMA en dominio dentro de la matriz, ya que minimiza el efecto de solapamiento que el PU pudiera originar si se encontrara en exceso.

Respecto al PMMA la característica principal de esta fase se rige por la presencia de dos bandas estrechas de similar intensidad alrededor de  $1723\text{ cm}^{-1}$  y  $1145\text{ cm}^{-1}$  así como un hombro en  $1240\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se atribuyen al estiramiento del grupo carbonilo C=O, el estiramiento asimétrico del enlace C-O-CH<sub>3</sub> y enlace CCO respectivamente de la cadena principal de PMMA .

En este sistema en donde existe un exceso de PMMA se observa que al adicionar sargazo (1,3 y 5% p/p) estas señales características se vuelven más intensas. Así como aquellas en  $989\text{ cm}^{-1}$ ,  $841\text{ cm}^{-1}$  y  $749\text{ cm}^{-1}$  que se asocian al movimiento de balanceo del grupo metileno (-CH<sub>2</sub>) del PMMA (Raheem y Majid, 2020).

Este aumento de intensidad no presenta desplazamientos y ocurre como resultado de la disminución de las señales de enlace uretano, ya que las señales tienden a hacerse más estrechas e intensas tal como el PMMA puro descrito anteriormente. Al estar en exceso el PMMA en esta relación no presenta diferencias significativas al adicionar sargazo, lo cual indica que no hay interacción química entre las partículas y esta fase. De acuerdo a esto las partículas interactúan y presentan afinidad química con la fase de PU incluso al encontrarse esta fase en menor proporción dentro del sistema.

Asimismo la disminución de las señales de enlace C-H alrededor de  $2900\text{ cm}^{-1}$  puede indicar una estructura con propiedades menos flexibles en sistemas con PU (Nurman y cols., 2021). Esto quiere decir que la incorporación del sargazo sobre PU limita el movimiento de las cadenas formando una matriz rígida y menos flexible.

De igual forma Iqhrammullah y cols. (2020) indicaron que desplazamientos del número de onda entre  $2927\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$  se debe a la perturbación provocada por la introducción de nuevos grupos funcionales en estructuras de PU híbrido sintetizadas a partir de acetato de celulosa.

Sin embargo es importante mencionar que para conocer de mejor manera la estructura híbrida al adicionar sargazo se sugieren técnicas más sofisticadas como la resonancia magnética nuclear para sólidos o espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) que el presente trabajo sugiere para futuras líneas de investigación.

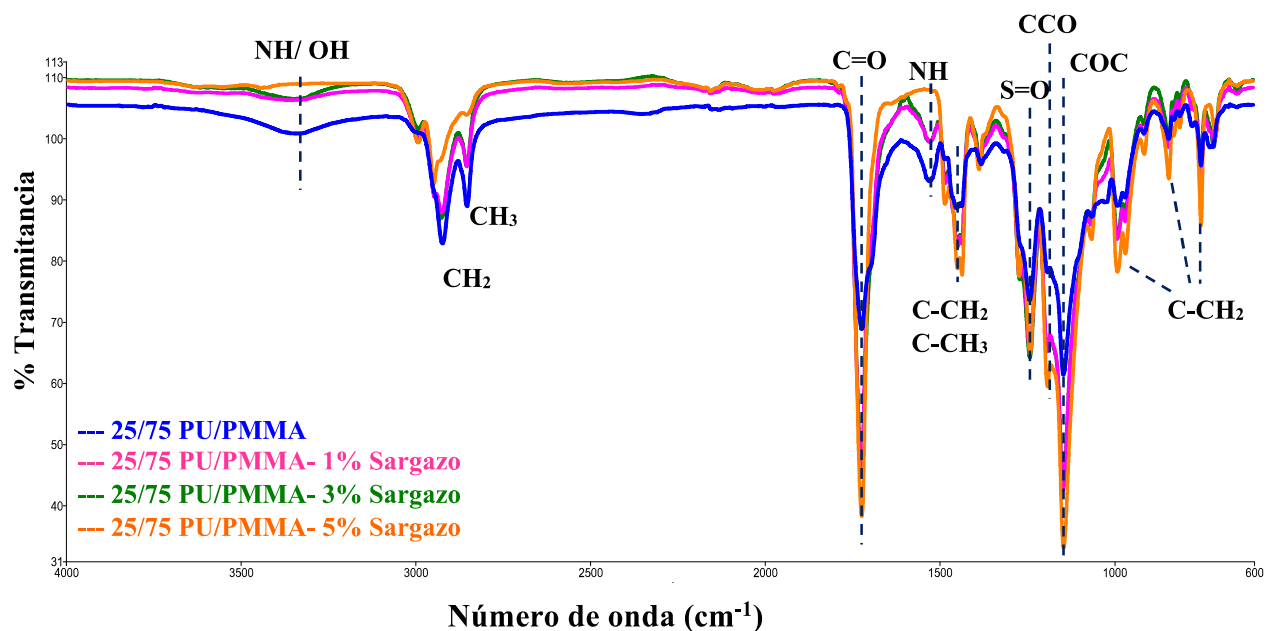


Figura 3.10 Espectro FTIR de IPN's 25/75 PU/PMMA modificadas con sargazo

### 3.3.2 Sistema 50/50 PU/PMMA modificado con sargazo

En la figura 3.11 se muestra el espectro FTIR de las IPN's 50/50 PU/PMMA modificadas con sargazo. La ausencia de señales de diisocianato sin reaccionar atribuidas al enlace  $\text{N}=\text{C}=\text{O}$  indican la exitosa formación del PU. Lo anterior se puede confirmar también debido a la presencia de una banda amplia alrededor de  $3342\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento de los enlaces N-H y O-H así como la señal de estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{O}$  en  $1740\text{ cm}^{-1}$ . Además de la señal en  $1527\text{ cm}^{-1}$  que representa la flexión del enlace N-H así como la señal de estiramiento del enlace C-N en  $1242\text{ cm}^{-1}$ . Todas las señales antes mencionadas corresponden a los enlaces característicos en el PU (Moradi y cols., 2018; Syed y cols., 2022).

Por otro lado, la presencia de la fase de PMMA se observa por la aparición de un pequeño hombro alrededor de  $1723\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento del grupo carbonilo  $\text{C}=\text{O}$ , así como la señal en  $1143\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al estiramiento asimétrico del grupo  $\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3$  de la cadena principal (Raheem y Majid, 2020). Al estar los polímeros en la misma proporción (50/50) es posible identificar que incluso con la incorporación de sargazo se conserva la dominancia de la fase de PU sobre la fase de PMMA.

Estos resultados confirman la exitosa síntesis de la fase de PU en la red IPN. Sin embargo, a comparación de la relación anterior (25/75 PU/PMMA) se observó que la presencia de partículas de sargazo dentro de la red IPN afectó ligeramente el proceso de polimerización del PMMA para todas las concentraciones (1,3 y 5% p/p), debido a la presencia de señales en  $1623\text{ cm}^{-1}$  que indican pequeñas cantidades de monómero MMA residual (Alizadeh y cols., 2021). Lo anterior puede indicar que en proporciones iguales de fase, la síntesis de PMMA se dificulta debido a la competencia por el espacio o volumen molecular a medida que ambas redes se forman.

Además de igual forma que el sistema anterior (25/75 PU/PMMA) no se observaron señales asociadas a la presencia de las partículas de sargazo, ya que la disminución de intensidad de los enlaces NH del PU se encuentran solapadas con las señales OH del sargazo. Sin embargo esta disminución de enlace confirma el anclaje químico de sargazo sobre PU aunque en menor medida comparado al sistema anterior.

Resultados similares fueron reportados por Iqhrammullah y cols. (2020) quienes confirmaron la formación de enlaces uretano con un estiramiento de banda a  $3379\text{ cm}^{-1}$  superpuesto con un estiramiento de enlace OH en una matriz de PU sintetizada a partir de acetato de celulosa.

Una diferencia notable es que la disminución del estiramiento y flexión del enlace NH en  $3335\text{ cm}^{-1}$  y  $1527\text{ cm}^{-1}$  ocurre de menor forma a comparación del sistema anterior y presenta un desplazamiento hacia números de onda más pequeño. Como todas las señales tanto de PU como de PMMA sufren este desplazamiento esto puede indicar que al haber mayor cantidad de poliol (aceite de castor) la incorporación del sargazo sobre PU es mucho menor y esto modifica las interacciones físicas.

Como en este sistema se incrementa el contenido de aceite de castor comienza a haber una pequeña cantidad de grupos hidroxilo que no se incorporan sobre PU y en consecuencia incrementan o modifican las interacciones físicas sargazo-PU-PMMA. Lo anterior puede indicar que el sargazo al anclarse químicamente alarga o extiende la cadena del PU y/o aquellas partículas que no reaccionan con HDMI actúan como barreras lo que limita la movilidad entre las moléculas de su misma estructura, esto aumenta la cantidad de segmentos duros aislados y atrapados en el dominio del segmento blando o segmento del polioliol. Esta perturbación entre enlaces uretano se puede identificar mediante la señal relacionada a los puentes de hidrógeno entre los grupos N-H y C=O en el segmento duro y los grupos éster o éster-oxígeno de los segmentos blandos del PU, la cual corresponde al pequeño hombro en  $1696\text{ cm}^{-1}$  que sufre una disminución de intensidad. Además como existe un mayor contenido de polioliol se incrementa la competencia en la reacción de policondensación del PU entre las partículas con naturaleza sólida y el aceite de castor de naturaleza líquida.

Tomando en cuenta todo lo anterior, se identificó la prevalencia de afinidad entre las partículas del sargazo y la fase de PU en un sistema con mismas proporciones de fases respaldando lo mencionado en el apartado anterior.

Kong y cols. (2016) indicaron que la existencia del anclaje covalente de cristales de nanocelulosa (CNC) sobre PU puede verificarse también mediante el análisis FTIR por la reducción de la señal de grupos carbonilos unidos por puentes de hidrógeno al incrementar el contenido de CNC. Ellos mencionaron que la introducción de CNC sobre PU limita la movilidad y disminuye su capacidad para formar puentes de hidrógeno con otras cadenas de PU, ya que actúa como agente de reticulación, tal como en el presente trabajo en donde el sargazo provee grupos OH en la síntesis de PU actuando en consecuencia como agente de reticulación.

Además en todas las muestras no se observa la presencia del pico intenso característico de la urea en  $1535\text{ cm}^{-1}$ , lo cual confirma que la humedad atribuida a la presencia de sargazo no afectó la síntesis de PU.

Aunque existen pocos trabajos sobre sistemas IPN's reforzados con materiales lignocelulósicos, como se menciona en el apartado anterior Syed y cols. (2022) indicaron fuerte interacción entre el alga *Spirulina Platensis* (SP) y PU por reacción completa entre los grupos hidroxilo (OH) presentes

en el alga con el grupo isocianato (NCO) de una red semi-interpenetrada de poliéster insaturado (USP) y PU en una matriz de polímeros 50/50. La diferencia con esta investigación es que además del PU también se observan cambios en las interacciones físicas del PMMA aunque en menor medida.

Además comparado a Reyes-Piña y cols. (2025) quienes sintetizaron IPN's 50/50 PU/PMMA reforzadas con nanopartículas de celulosa reciclada de vasos para bebidas frías, ellos atribuyeron esta disminución de enlaces uretano y desplazamiento en el número de onda únicamente a interacciones físicas entre la celulosa y la matriz PU/PMMA. En esta investigación existe la incorporación química sobre PU como resultado de la reacción química con HDMI así como interacciones físicas.

Lo anterior se debe a lo reportado por Abushammala y cols. (2019) en donde mencionaron que al mezclar componentes celulósicos, diisocianato y polioliol al mismo tiempo pueden reticularse debido a que los diisocianatos son capaces de unir grupos funcionales a la superficie de la celulosa.

Sin embargo para conocer de forma más detallada la estructura híbrida al adicionar sargazo se sugieren técnicas más sofisticadas como lo es la resonancia magnética nuclear para sólidos o espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) que el presente trabajo sugiere para futuras líneas de investigación.

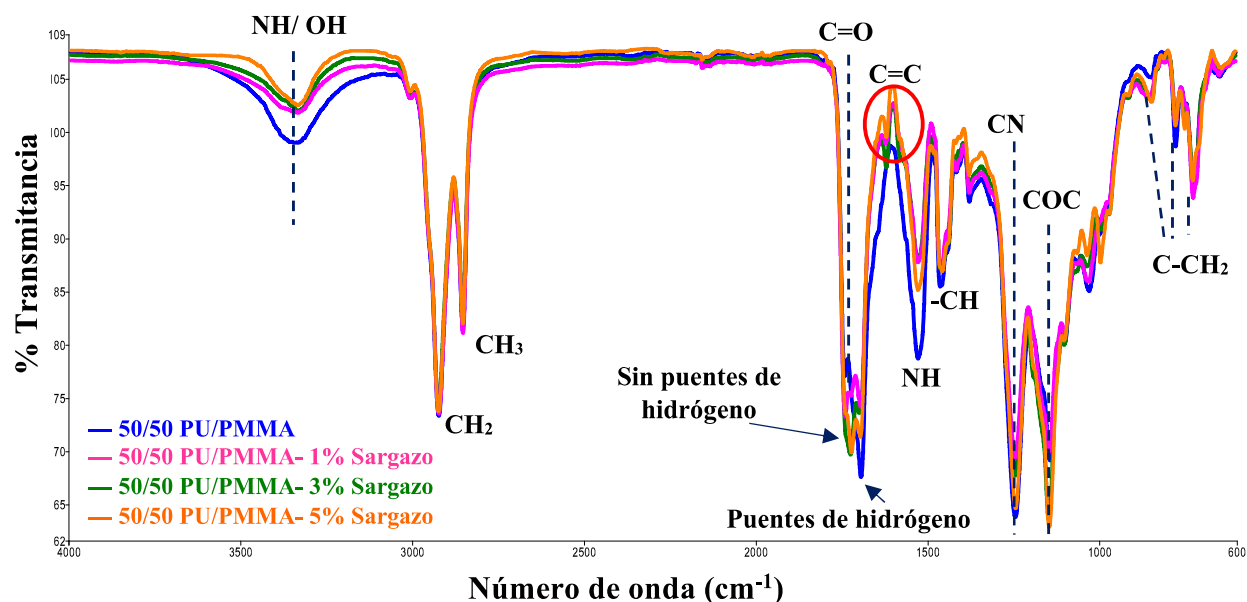


Figura 3.11 Espectro FTIR de IPN's 50/50 PU/PMMA modificadas con sargazo

### 3.3.3 Sistema 75/25 PU/PMMA modificado con sargazo

De acuerdo con la figura 3.12 se observa que para las IPN's 75/25 PU/PMMA la incorporación de partículas de sargazo conserva señales similares a las de la muestra de referencia.

Aunque la banda amplia atribuida al estiramiento de los enlaces OH del sargazo y NH del PU en  $3335\text{ cm}^{-1}$  no sufrió una disminución de intensidad significativa por efecto de la adición de partículas, la diferencia en este sistema es el desplazamiento hacia mayores números de onda ( $3341\text{ cm}^{-1}$ ) conforme se incrementa la concentración de sargazo.

El exceso de fase PU en este sistema indica un mayor contenido tanto de aceite de castor como de sargazo, los cuales son proveedores de grupos hidroxilo. Este exceso de grupos OH puede sugerir afectaciones a la síntesis de PU. Sin embargo, no se identificaron señales relacionadas a diisocianato sin reaccionar entre  $2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$  además del hecho de que las muestras formadas no presentaron consistencia viscosa atribuida a aceite de castor en exceso (Moradi y cols., 2018; Tiwari y cols., 2024).

Por lo que se confirma que la presencia de partículas no afectó los procesos de polimerización de las fases de PU y PMMA ni generó reacciones secundarias como la obtención de urea por reacción con humedad debido al sargazo en  $1535\text{ cm}^{-1}$  o la presencia de monómero MMA residual alrededor de  $1620\text{ cm}^{-1}$ .

A comparación de los dos sistemas anteriores el desplazamiento hacia números de onda más altos conforme se incrementa la concentración de sargazo indica la existencia de grupos OH libres. Esto es un indicador del menor grado de incorporación de sargazo sobre PU ya que se identifica una pequeña disminución de intensidad del enlace NH en  $3335\text{ cm}^{-1}$  comparada a los dos sistemas anteriores. La presencia de estos grupos OH que no fueron consumidos genera que esta disminución de intensidad sea menos percibida debido al solapamiento de bandas en esta región. Asimismo otra diferencia es el incremento de la flexión de la señal de enlace NH en  $1526\text{ cm}^{-1}$  la cual además sufre un desplazamiento hacia números de onda más bajos. De acuerdo a esto aunque se espera que esta señal disminuya por la incorporación de sargazo sobre PU, la interacción mediante puentes de hidrógeno entre los grupos OH libres y el PU formado originan este incremento y desplazamiento hacia frecuencias bajas.

Por otro lado se identificó aquellas partículas de sargazo que no participan en la síntesis de PU. Lo anterior se debe a que Ju y cols. (2023) informaron que materiales fibrosos obtenidos de la celulosa que no participan en la reacción de policondensación con los grupos diisocianato únicamente muestran interacciones físicas en la matriz, las cuales se identifican por desplazamientos de las señales de enlace uretano hacia números de onda más bajos ( $1526\text{ cm}^{-1}$ ). Ellos consideran que factores como la reactividad del sólido frente al líquido, el tipo de grupos OH (primarios o secundarios) y el tratamiento sobre las partículas reforzantes juegan un papel importante sobre la síntesis de PU.

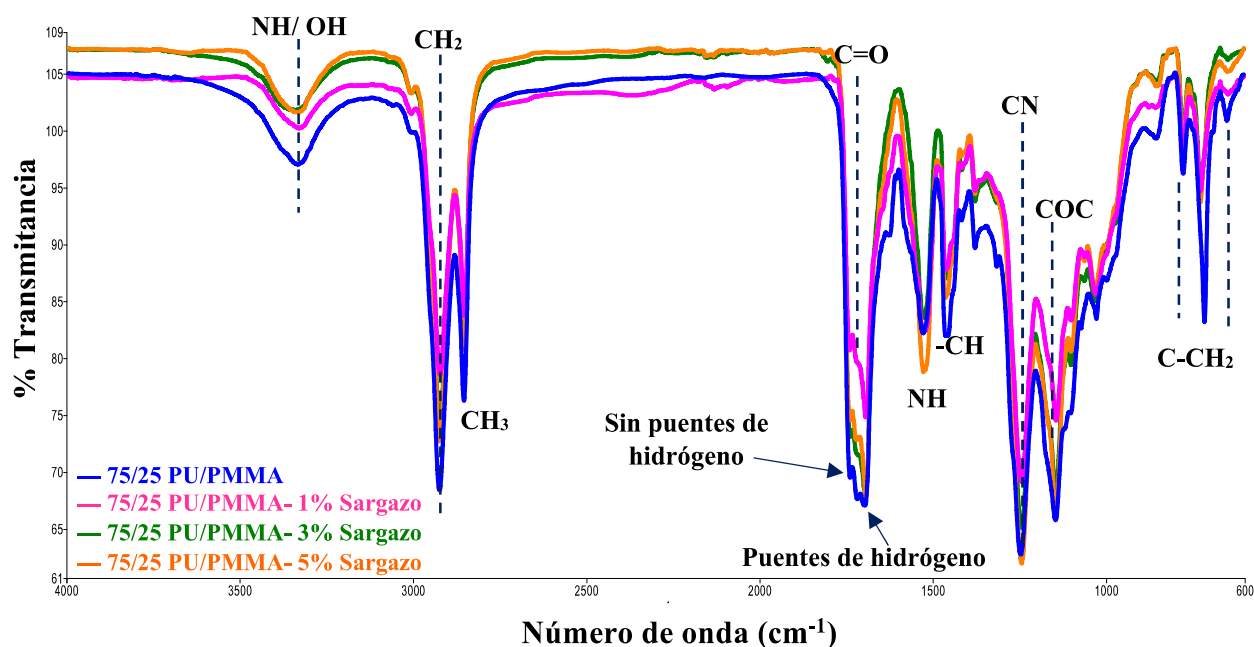


Figura 3.12 Espectro FTIR de IPN's 75/25 PU/PMMA modificadas con sargazo

Además el aumento de la señal alrededor de  $1694\text{ cm}^{-1}$  asociada al estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{O}$  sugiere que los grupos OH del alga proporcionan sitio para formar puentes de hidrógeno con los grupos carbonilo del enlace uretano mostrando mayor afinidad física con esta fase que puede mejorar la dispersión de las partículas sobre la matriz bifásica (Kwon y cols., 2022).

Este sistema muestra la baja reactividad de las partículas de sargazo frente a un exceso de aceite de castor en fase líquida. Además aunque disminuye la cantidad de partículas que reaccionan en la

síntesis de PU no se observan afectaciones sobre las reacciones de síntesis tanto de PU como de PMMA posiblemente a la afinidad física con la fase de PU (enlaces N-H/ C=O) que provoca que las partículas actúen como relleno.

### **3.4 Análisis termogravimétrico de IPN's**

Con el objetivo de analizar el efecto de la adición de partículas sobre la estabilidad térmica de las IPN's sintetizadas se realizó el análisis termogravimétrico. Primeramente se analizaron las muestras de referencia (blancos IPN's) haciendo también una comparación con las fases individuales.

De acuerdo con la curva de pérdida de peso de la figura 3.13 todos los sistemas IPN presentan un comportamiento térmico intermedio entre el PU y PMMA lo cual confirma la interpenetración de las fases. La fase individual de PU presentó la mayor estabilidad térmica mientras que el PMMA presentó un menor comportamiento estable. Lo anterior puede indicar que el PMMA sintetizado presenta enlaces débiles en su estructura debido a que se presentan cambios sobre la pendiente de la curva como lo es una inclinación más pronunciada en un rango de temperatura bajo. De acuerdo con Valandro y cols. (2013) la presencia de enlaces cabeza-cabeza en PMMA puede influir en la degradación térmica del polímero, haciendo que la temperatura de degradación sea menor que la de PMMA con una estructura cabeza-cola predominante.

Los sistemas IPN presentan dos etapas de pérdida de peso. La primera etapa ocurre lentamente en el rango de 30-280°C en donde existe una pérdida de peso de 3%, 5% y 13% aproximadamente para las relaciones 75/25, 50/50 y 25/75 respectivamente, esto puede indicar la evaporación de solvente residual y componentes volátiles retenidos en la estructura. En la segunda etapa existe una pérdida de peso de entre 85-90% que ocurre entre 280° y 480°C atribuido a la degradación y descomposición principal de la estructura IPN.

Además la IPN con mayor contenido de PMMA (relación 25/75) presenta menor estabilidad térmica, ya que comienza a perder peso de forma significativa a partir de 130°C, mientras que las IPN's de relación 50/50 y 75/25 presentan mayor estabilidad a la degradación. Resultados similares fueron reportados por Tiwari y cols. (2024) en donde observaron una disminución en la estabilidad térmica de un sistema IPN 30/70 PU/PMMA que comenzó su deterioro entre

temperaturas de 100°-150°C. Sin embargo a diferencia del presente trabajo ellos también reportaron un comportamiento semejante para la relación 50/50.

Este comportamiento puede relacionarse con los resultados obtenidos por espectroscopía FTIR, en donde las relaciones 50/50 y 75/25 mostraron un comportamiento predominante de PU y este al ser el polímero de más alta estabilidad les brindó mayor resistencia a la degradación térmica.

Además es posible observar que la estabilidad térmica de la IPN 75/25 PU/PMMA presenta mayor estabilidad térmica incluso por encima de la fase PU individual en el rango de 305-392°C aproximadamente, lo cual demuestra que la red de entrelazamientos mejoró la resistencia a la pérdida de peso.

Al finalizar el análisis térmico el residuo de todas las muestras es muy bajo, cercano a 0 y ocurre a partir de temperaturas superiores de 480°C aproximadamente. Por lo que tras la descomposición a alta temperatura prácticamente no quedan residuos.

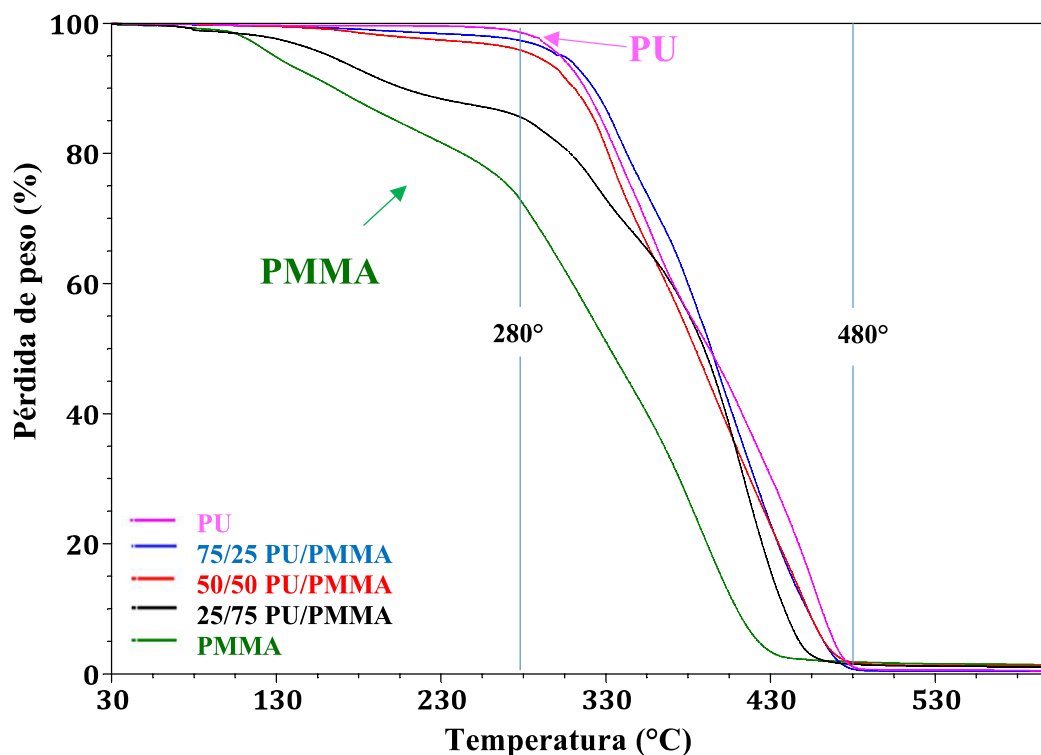


Figura 3.13 Termograma TGA de IPN's 25/75, 50/50 y 75/25 PU/PMMA

De acuerdo con la curva DTG que se observa en la figura 3.14 a-c, los sistemas IPN presentan procesos de degradación y descomposición intermedios entre el PMMA y el PU tal como se mencionó en la curva de pérdida de peso además de presentar multietapas. La degradación térmica en múltietapas se puede atribuir a la formación de una red de entrelazamiento entre el PU y el PMMA, ya que la matriz polimérica se vuelve más compleja (Syed y cols., 2022).

Primeramente se observa que la IPN con mayor contenido de PMMA (relación 25/75) presenta 3 etapas de descomposición semejantes al PMMA puro indicando la predominancia de esta fase en el sistema, mientras que las IPN's 50/50 y 75/25 presentan principalmente 2 etapas de descomposición como resultado del dominio de la fase de PU.

La degradación y descomposición de la IPN 25/75 PU/PMMA ocurre en tres etapas. La primera y la menos estable ocurre en un rango de temperatura más bajo entre 150°-250°C y representa la descomposición de los enlaces débiles cabeza-cabeza de la estructura polimérica del PMMA, lo que implica la ruptura de carbonos alfa conectados entre sí. La segunda ocurre entre 250°-350°C y se atribuye al rompimiento de los dobles enlaces insaturados en los extremos de cadena resultantes de la terminación por desproporción. Finalmente la tercera etapa ocurre por encima de 350°C y se asocia a la ruptura aleatoria de enlaces cabeza-cola (Odziomek y cols, 2020). De acuerdo con lo anterior debido a la presencia de enlaces débiles cabeza-cabeza y enlaces insaturados terminales, el PMMA sufrió procesos de degradación a temperaturas más bajas afectando la estabilidad térmica (Valandro y cols., 2012).

Los procesos de descomposición de las IPN's 50/50 y 75/25 se rigen por la fase de PU. El PU presenta principalmente dos etapas de descomposición. La primera que ocurre entre 305-355°C se atribuye al rompimiento del enlace uretano produciendo precursores como polioles y diisocianatos. Después los diisocianatos se dimerizan para producir carbodiimidas lo que desencadena la liberación de compuestos volátiles como óxidos de carbono, alcoholes, aminas y aldehídos (Tiwari y cols., 2024).

La segunda etapa corresponde a la degradación de la estructura alifática de los segmentos suaves (polioles). De acuerdo a esto es posible observar que para la relación 75/25 PU/PMMA la intensidad del segundo pico incrementó debido a la presencia de mayor polirol en la estructura.

Además en la IPN 50/50 PU/PMMA se observó que la fase de PMMA al estar dominada por la fase de PU contiene menor cantidad de enlaces débiles cabeza-cabeza debido a la disminución del pico de descomposición entre 130°-230°C que se observa en la figura 3.14 b de la curva DTG.

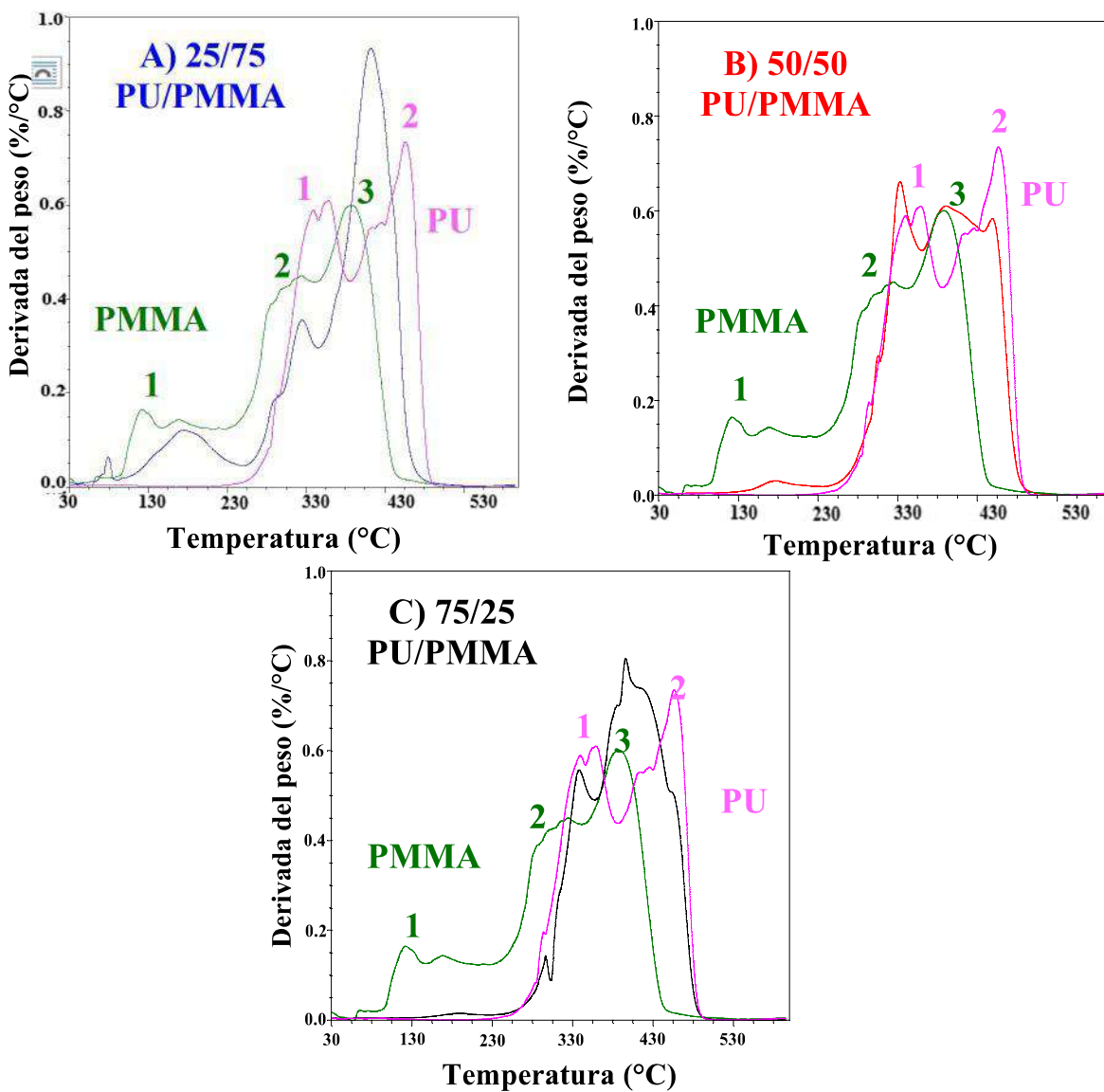


Figura 3.14 Termograma DTG de IPN's de PU/PMMA 25/75, 50/50 y 75/25

### 3.4.1 Sistema 25/75 PU/PMMA con sargazo

De acuerdo con la figura 3.15 se observa que todas las IPN's 25/75 PU/PMMA modificadas con sargazo presentan cambios mínimos respecto a la IPN de referencia, siendo estos cambios favorables debido a que pierden menos peso y son más estables térmicamente. Además al contener en mayor proporción la fase de menor estabilidad térmica con incluso la mayor concentración de sargazo 5% p/p se sugiere la sinergia y buena interacción entre la matriz PU/PMMA y las partículas. Asimismo esta mejora en la resistencia térmica puede indicar la ausencia de defectos estructurales causados por la presencia de las partículas y la formación de una matriz cohesiva.

En cuanto a la curva de pérdida de peso que se observa en la figura 3.15, tanto la IPN de referencia como las IPN's modificadas a las 3 concentraciones (1, 3 y 5% p/p) presentan 3 etapas de pérdida de peso. La primera de alrededor de 3% en peso ocurre lentamente hasta 130°C y que al ser una temperatura no muy alta representa la evaporación de humedad retenida en la estructura, solvente residual y componentes volátiles. La segunda etapa de alrededor de 10-12% en peso comprende de 130-280°C aproximadamente y presenta diferencias en el comportamiento de pérdida de peso de las IPN's con 1 y 3% p/p respecto a la IPN de referencia y aquella con 5% p/p. Esto se debe a la presencia de sargazo, ya que puede sugerir concentraciones óptimas de hasta 3% p/p que evidencian la mejora en la degradación térmica dentro de este rango de temperatura.

La tercera etapa ocurre a partir de 280°C con una pérdida de peso de hasta un 78-80% del peso total. A partir de esta temperatura se observa que todas las IPN's modificadas con sargazo presentan un comportamiento más estable comparado al de la muestra de referencia conforme se añade mayor contenido de sargazo. Esto puede ser considerado para aplicaciones potenciales ya que demuestran tener un mejor desempeño frente a los procesos de descomposición y degradación a altas temperaturas.

Finalmente a partir de 455°C el contenido de cenizas incrementa al aumentar la concentración de sargazo variando desde un 3% hasta un 9% aproximadamente. Lo anterior puede ser explicado debido al proceso de descarbonización de alginatos lo cual forma especies como  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  y  $\text{CaCO}_3$  y estas especies a su vez se descarbonizan produciendo cenizas ricas en  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  y metales que en consecuencia incrementan la cantidad de cenizas (Bauta y cols., 2024). Como se mencionó en el apartado de análisis FTIR para este sistema las partículas de sargazo son incorporadas en la fase

de PU a pesar de encontrarse en menor proporción. Este anclaje permite mejorar la estabilidad térmica al actuar como agente de reticulación y extensor de cadena.

Zafar y cols. (2022) evaluaron el comportamiento térmico de la incorporación de alginato en una matriz de PU sintetizada a partir de este componente. Ellos reportaron que la adición de alginato aumentó considerablemente la resistencia térmica de todas las muestras modificadas, ya que actuó como extensor de cadena conforme se aumentó su contenido en la matriz.

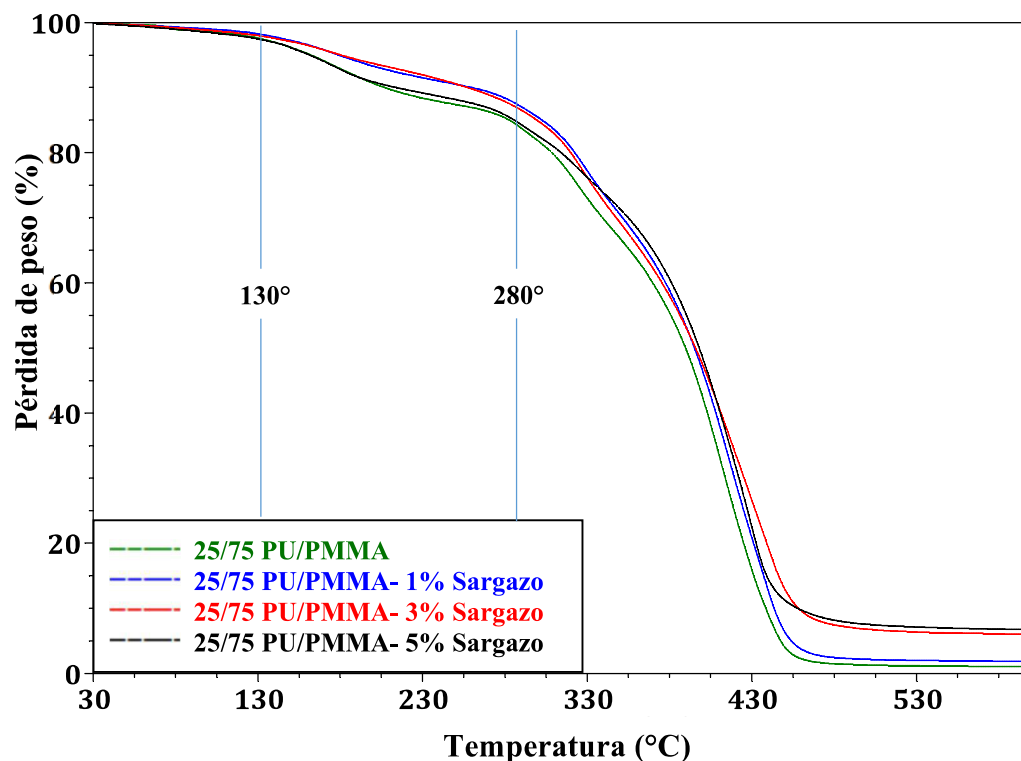


Figura 3.15 Termograma TGA de IPN's 25/75 PU/PMMA reforzadas con sargazo

De acuerdo a lo anterior, en este trabajo de investigación se sugiere que el alginato presente en el sargazo al reaccionar con HDI genera una matriz con mayor densidad de reticulación que en consecuencia hace que la red incremente su resistencia a la degradación térmica. Esto explicaría la mejora en la estabilidad térmica incluso al presentar enlaces débiles asociados a la fase de PMMA los cuales ocasionan pérdidas de peso tempranas por encima de 130°C. Además debido a que no

ocurren afectaciones a la estabilidad térmica se sugiere la ausencia de redes poliméricas heterogéneas en el sistema (Tiwari y cols., 2024).

En la curva DTG de la figura 3.16 se observa que ocurren 3 procesos de degradación en la red PU/PMMA, los cuales están regidos por la fase de PMMA al encontrarse en mayor proporción. Asimismo se conserva la degradación en multietapas incluso al incorporar las partículas.

La degradación que ocurre en 180°C atribuido a los enlaces débiles cabeza-cabeza de la estructura polimérica del PMMA disminuyen su tasa de descomposición al incorporar sargazo.

La alta densidad de reticulación en la estructura conduce a un aumento de la estabilidad térmica del compuesto y en consecuencia es necesaria más energía para romper la unión adicional formada entre el relleno y la matriz (Syed y cols., 2022). Esto se puede observar por la presencia de un desplazamiento hacia temperaturas superiores en aproximadamente 330° C y 405°C generado por la presencia de sargazo.

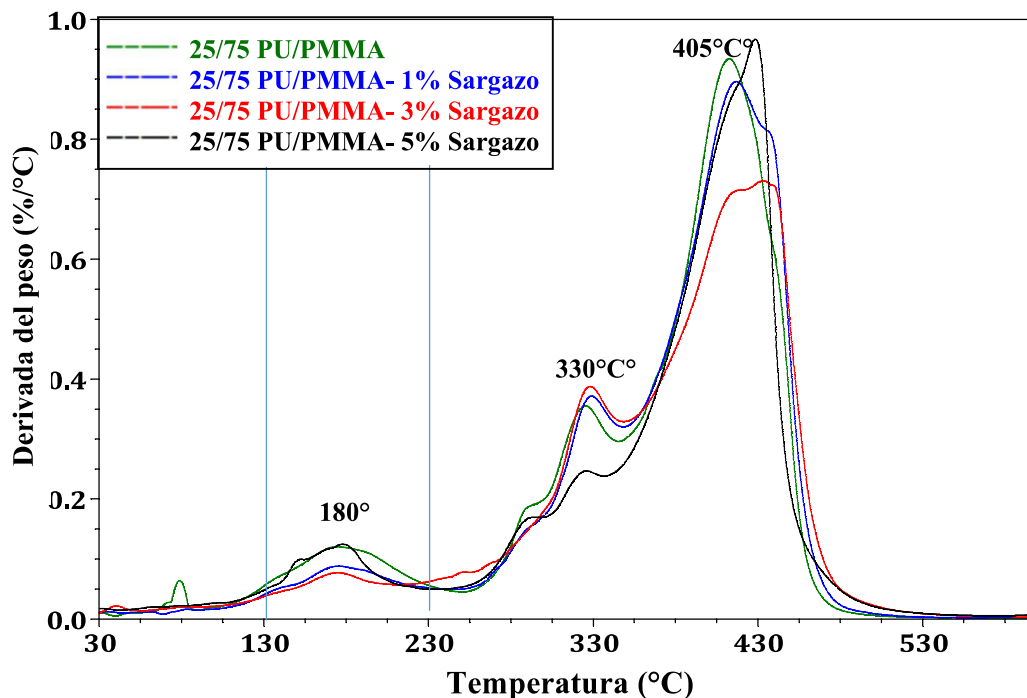


Figura 3.16 Termograma DTG de IPN's 25/75 PU/PMMA reforzadas con sargazo

### 3.4.2 Sistema 50/50 PU/PMMA modificado con sargazo

Como se observa en la figura 3.17 la presencia de partículas de sargazo no afectó significativamente la estabilidad térmica de las IPN's 50/50 PU/PMMA, ya que solo se observan cambios mínimos en la curva de pérdida de peso siendo en su mayoría solapamientos entre las curvas incluso al incrementar la concentración de partículas.

Se pueden observar dos etapas, la primera alrededor de 8% en promedio ocurre lentamente desde 30°-305°C representando la evaporación de componentes volátiles como solvente, monómero residual y/o humedad retenida en la estructura debido a la presencia del sargazo. En esta primera etapa también se observa que las IPN's modificadas 1, 3 y 5%p/p de sargazo mantienen un comportamiento estable hasta alcanzar los 305°C, siendo este punto el que marca el comienzo de la segunda etapa de pérdida de peso. La segunda etapa ocurre de forma abrupta entre 305°-505°C con un 87% de pérdida de peso en promedio, lo cual se debe a los procesos de degradación y descomposición de las redes en la estructura así como la degradación de las partículas de sargazo.

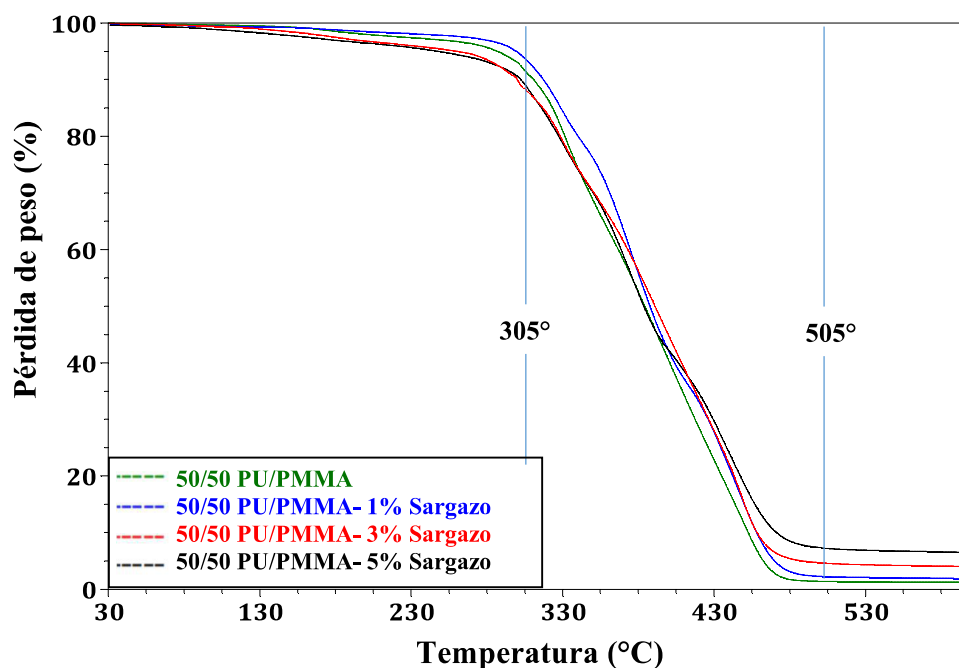


Figura 3.17 Termograma TGA de IPN's 50/50 PU/PMMA modificadas con sargazo

De acuerdo con la curva DTG de la figura 3.18 la adición de partículas de sargazo favoreció de cierto modo la separación de fases debido a que las etapas de descomposición representadas por los picos de alta intensidad se vuelven más estrechos comparados con los picos de la IPN de referencia de relación 50/50. Además de esto se observan cambios en las tasas de descomposición térmica en multietapas esto podría indicar que la matriz polimérica se volvió compleja a través de varios mecanismos de descomposición como resultado de la interacción entre el PU y el sargazo (Syed y cols., 2022).

La disminución de intensidad y el desplazamiento del primer pico de las IPN's modificadas hacia temperaturas altas alrededor de 330 °C respecto a la IPN de referencia, podría estar relacionado con la presencia de componentes estables como la celulosa del sargazo (Ali y Bahaldar, 2017) mientras que un incremento de intensidad en el segundo pico en 380°C aproximadamente indica la incorporación de mayor contenido de polioli en los segmentos blandos.

En el primer caso polímeros con alta densidad de reticulación pueden conservar o mejorar la estabilidad térmica en la matriz, lo cual conlleva a requerir más energía térmica para romper los enlaces adicionales antes de que se produzca la ruptura total de la red (Petrovic, 2008). Esto puede confirmarse por el desplazamiento a mayores temperaturas y bajas tasas de degradación del primer pico en 330°C aproximadamente, lo que explica por qué todas las IPN's modificadas mostraron una estabilidad térmica ligeramente mejor en la primera etapa de degradación térmica.

Por otro lado el incremento de intensidad en el segundo pico alrededor de 380°C puede relacionarse a la unión covalente del sargazo en la red de PU, lo que provocó el aumento de los enlaces de uretano y en la densidad de reticulación. De acuerdo con Ao Zhu y cols. (2024) el desplazamiento hacia menores temperaturas de descomposición junto con tasas de degradación mayores comparadas a la muestra de referencia del pico en 380°C puede indicar que el peso molecular del polioli en la estructura es demasiado grande como resultado de un alto contenido de segmento blando. Por lo que una vez que alcanza la temperatura de descomposición se descompone rápidamente y con mayor facilidad.

Además como se mencionó en el análisis FTIR la presencia de las partículas PU perturbó la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos N-H y C=O en el segmento duro y los grupos éster o éster-oxígeno de los segmentos blandos del PU. Esto se puede identificar en la curva DTG en la segunda etapa de degradación, ya que las partículas rompen los puentes de hidrógeno entre

los segmentos del PU y por lo tanto se necesita una temperatura más baja para la degradación de la cadena, así como para aumentar la tasa de descomposición. Esto explicaría que el proceso de degradación se haya desplazado hacia temperaturas menores en aproximadamente 380°C.

El tercer pico después de 430 °C puede estar relacionado con estructuras restantes formadas después de la segunda descomposición como la degradación de los anillos aromáticos de diisocianato y lignina (Tavares y cols., 2016).

Resultados similares fueron reportados por Syed y cols. (2022) quienes reportaron que la estabilidad térmica de redes semi interpenetradas de poliéster insaturado (USP) y PU reforzadas con alga *Spirulina Platensis* (SP) no sufrió cambios en la estabilidad térmica incluso al disminuir la cantidad de USP, la cual presentó la más alta resistencia térmica. Esto último lo atribuyeron al fuerte efecto de la reticulación del alga sobre PU.

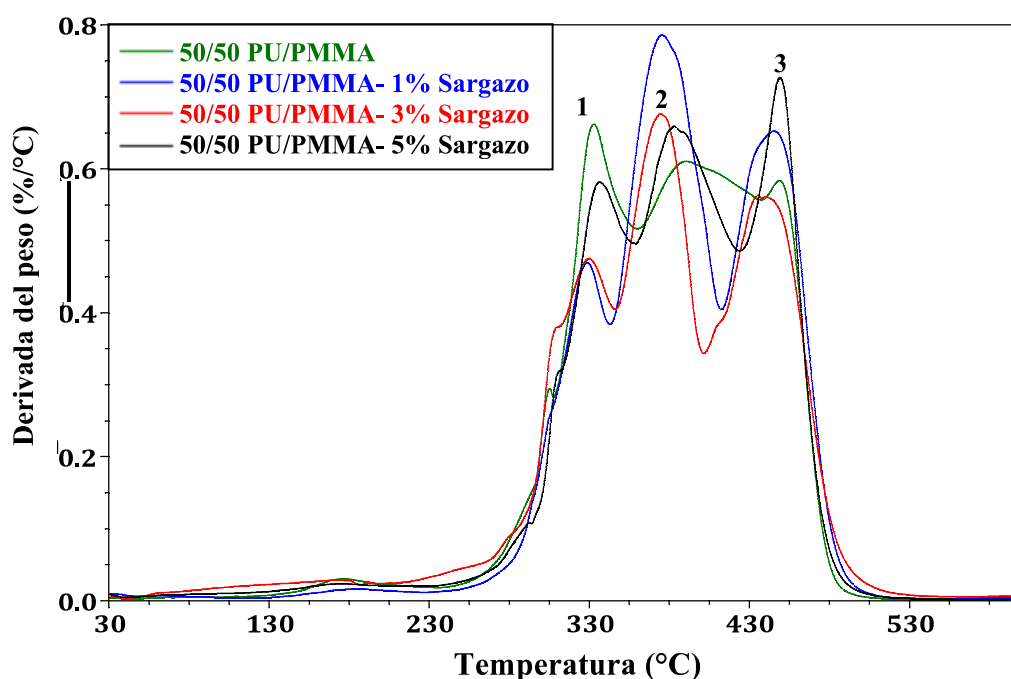


Figura 3.18 Termograma DTG de IPN's 50/50 PU/PMMA modificadas con sargazo

### 3.4.3 Sistema 75/25 PU/PMMA modificado con sargazo

De acuerdo a la figura 3.19 todas las IPN's modificadas con sargazo son estables hasta aproximadamente 300°C, ya que pierden muy poco peso (2-5%). Presentan una pérdida de peso continua e importante en el rango de 300-480°C en donde ocurren los procesos de degradación de la red y por encima de 500°C se descomponen completamente. Además los procesos de degradación térmica generan una pérdida completa de peso ya que al final la estructura pierde de 96-99% del peso total y con poco contenido de cenizas residual. La inclusión de sargazo no afectó significativamente la estabilidad térmica de los sistemas IPN, lo cual puede deberse al efecto reforzante y extensor de cadena en la red PU/PMMA. Esta incorporación no afectó la formación de redes, ya que se observa que la matriz no pierde peso significativamente ni tampoco sugiere la obstaculización de las fases o formación de entrelazamientos débiles al finalizar las síntesis.

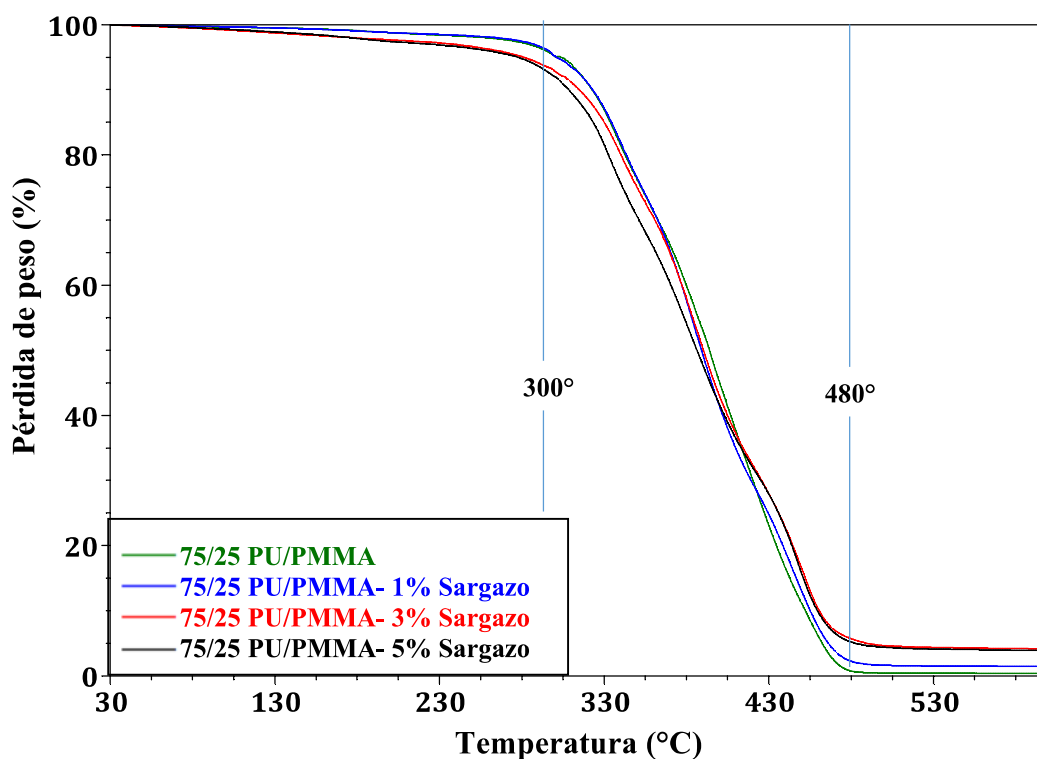


Figura 3.19 Termograma TGA de IPN's 75/25 PU/PMMA modificadas con sargazo

Es posible observar que los picos de la curva DTG (figura 3.20) de la IPN de referencia son más anchos a comparación de las IPN's con sargazo, esto probablemente se debe a la presencia de cadenas sin reaccionar en la estructura, como por ejemplo grupos hidroxilo libres del aceite de castor o el sargazo que forman bloques aislados de cadenas en la red. Estos bloques comienzan a degradarse primero al aumentar la temperatura seguido del esqueleto de la red, lo que podría explicar el desplazamiento de los picos hacia temperaturas más bajas y con tasas de descomposición menores en 340°C y 400°C aproximadamente (Boudraa y cols., 2019).

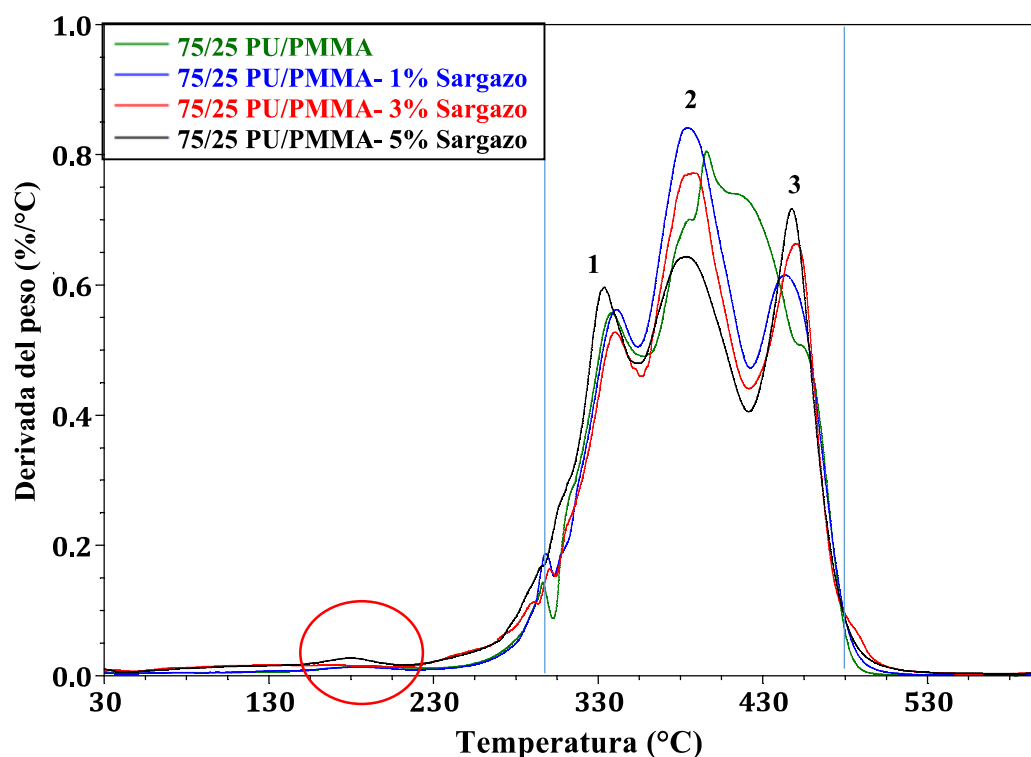


Figura 3.20 Termograma DTG de IPN's 75/25 PU/PMMA modificadas con sargazo

Al incrementar la concentración de sargazo existen grupos OH libres que quedan aislados y se descomponen primero, en el caso del sargazo el primer pico alrededor de 340°C incrementa al aumentar la concentración de partículas y se desplaza hacia 330°C.

Además la formación del tercer pico después de 430°C está asociado a la descomposición de la unión entre los anillos aromáticos de la lignina y los grupos diisocianatos, ya que son los últimos

componentes en degradarse a muy altas temperaturas. La formación de esta etapa al añadir el sargazo evidencia la incorporación sobre PU al participar en la reacción de policondensación (Tavares y cols., 2016). La presencia de PMMA aunque se encuentra en baja proporción se puede identificar por la presencia de un pico amplio y de poca intensidad entre 130-230°C correspondiente a la degradación de los enlaces débiles cabeza-cabeza. Sin embargo las otras dos etapas de descomposición como se encuentran en el rango de 300-480°C resultan más difícil de asignar e identificar debido al dominio de la fase de PU.

### **3.5 Análisis dinámico mecánico (DMA)**

En el análisis DMA la temperatura máxima de  $\tan \delta$  se utiliza para describir la  $T_g$  mientras que su magnitud está asociada con la propiedad de amortiguación del material.  $\tan \delta$  representa la relación entre la disipación de energía en forma de calor (módulo de pérdida) y la energía máxima almacenada en la muestra (módulo de almacenamiento). A menudo los materiales poliméricos (IPN's) con una  $\tan \delta$  superior a 0.3 en un rango de temperatura determinado se utilizan como materiales estándar para evaluar la capacidad de amortiguamiento (Moradi y cols., 2018).

El estudio de este parámetro permite confirmar las transiciones respectivas de PU y PMMA al igual que en calorimetría diferencial de barrido. Sin embargo, los valores de DMA suelen diferir por más de 10°C que los del análisis DSC debido a la mayor sensibilidad de la técnica que combina efectos de temperatura y esfuerzo en el material (Gómez y cols., 2008). Además de acuerdo a estudios previos se espera que el PU imparta mayor flexibilidad mientras que el PMMA aumente la rigidez. El grado de rigidez se evalúa con el módulo de almacenamiento, el cual mide la energía almacenada traducida como la capacidad del material de soportar esfuerzos.

#### **3.5.1 Sistema 25/75 PU/PMMA modificado con sargazo**

De acuerdo con la figura 3.21 la adición de sargazo incrementó el módulo de almacenamiento de las muestras conforme se incrementó la concentración del alga. Sin embargo solamente a una alta concentración (5% p/p) de sargazo mantuvo valores superiores a la muestra de referencia en el rango de -60°C hasta 50°C aproximadamente, se sugiere que a estas concentraciones se pueden

formar muestras con óptimas capacidades de amortiguamiento. Como resultado de la reacción entre el sargazo y el HDMI se limitó el movimiento de las cadenas formando una matriz rígida y menos flexible, tal como Nurman y cols. (2021) indicaron por la disminución de las señales de enlace C-H alrededor de  $2900\text{ cm}^{-1}$  que se mencionó en el análisis FTIR.

Jonjaroen y cols. (2020) indicaron que materiales compuestos de PU y celulosa de algas a base de *Cladophora* sp. y *Microspora* sp incrementó el módulo de almacenamiento en el rango de  $25\text{-}50^\circ\text{C}$  comparado al PU mejorando la rigidez del compuesto. En este caso a pesar de encontrarse en menor proporción la fase de PU se identificó un comportamiento de refuerzo similar, ya que el alga mostró afinidad química con esta fase incrementando la rigidez en un rango de temperatura más amplio ( $-60$  hasta  $50^\circ\text{C}$ ) utilizando una alta concentración de sargazo. De la misma forma ellos reportaron que a partir de  $75^\circ\text{C}$  el módulo de almacenamiento de los materiales compuestos de PU fueron menores a los del PU puro siendo este punto el que marcó el inicio de la transición de los segmentos duros de los enlaces uretano.

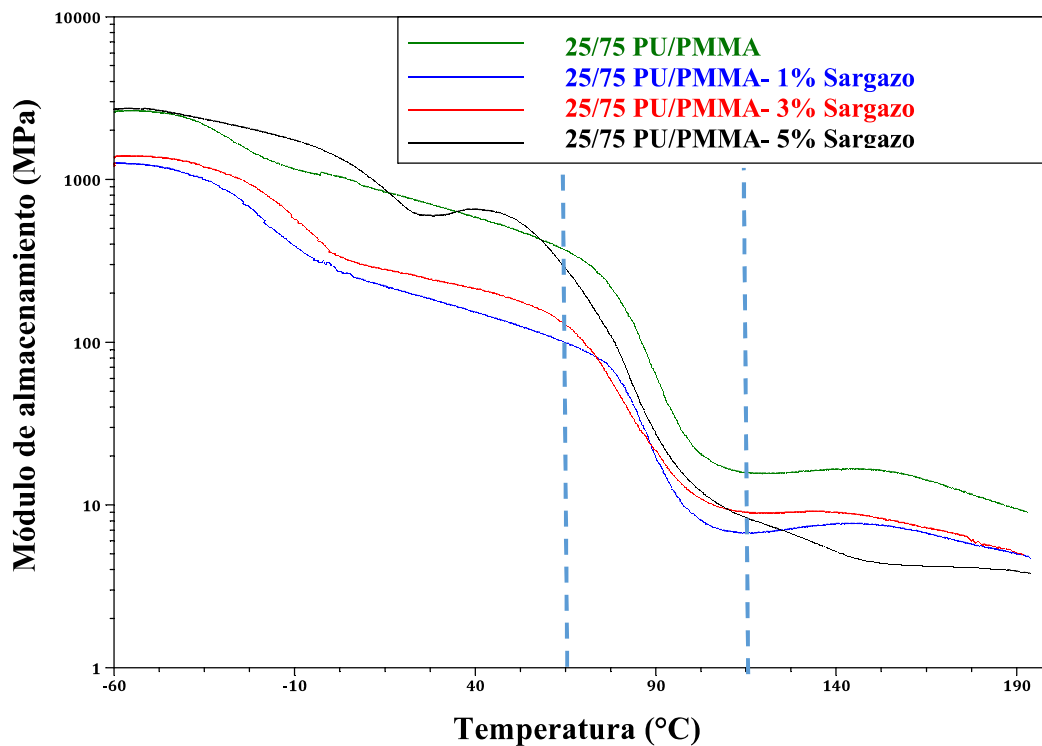


Figura 3.21 Módulo de almacenamiento de IPN's 25/75 PU/PMMA con sargazo

De acuerdo con la curva  $\tan \delta$  de la figura 3.22, la presencia de dos picos indica separación de fases originado por la incompatibilidad entre el PU y el PMMA. Los picos ubicados a temperaturas por debajo de 0°C representan la fase de PU mientras que aquellos por encima de 80°C representan al PMMA debido a su comportamiento individual.

Se observó que al incrementar la concentración de sargazo en el sistema el pico  $\tan \delta$  de la fase de PU se desplaza hacia temperaturas mayores desde -27°C hasta 28°C (izquierda a derecha) mientras que en la fase de PMMA ocurre el efecto contrario, ya que el desplazamiento ocurre hacia temperaturas más bajas desde 95°C hasta 80°C (derecha a izquierda). Esto indica que la adición de sargazo afectó las  $T_g$  de las dos fases. Sin embargo debido a que el sargazo reacciona con el grupo diisocianato del HDI el anclaje químico formado limitó el movimiento molecular de la fase de PU híbrido obtenido ocasionando desplazamientos hacia temperaturas más altas. Por otro lado una disminución del volumen libre restringe la movilidad de las cadenas moleculares y esta reducción de movilidad de las cadenas origina una  $T_g$  más alta (Moradi y cols., 2018).

Además también se observa que la anchura de los picos fue incrementada, este ensanchamiento se debe a la microheterogeneidad del sistema con cierto grado de mezcla molecular y una fina dispersión de dominios presentes por ejemplo como las partículas de sargazo (Pabunruang, 2017). De igual manera la gran altura del pico asociado a la fase de PMMA indica su dominio en la relación de polímeros respecto a la fase de PU.

Aunque varias investigaciones han indicado que bioaditivos de fuentes como plantas terrestres mejoran la parte elástica de los polímeros como el PU ocasionando una  $\tan \delta$  más baja (Asefnejad y cols., 2011; Tenorio-Alfonso y cols., 2017). En esta investigación se encontró el efecto contrario, ya que aunque se ve incrementado el módulo de almacenamiento los valores a 1 y 3% se encuentran por debajo de la muestra de referencia, lo cual puede atribuirse a las diferencias entre la naturaleza del alga y los componentes derivados de plantas.

Por otro lado Liu y cols. (2020) indicaron en su trabajo que debido a la utilización de biomasa sin modificar proveniente de bagazo de caña en redes poliméricas interpenetradas influyeron sobre las desviaciones de la tendencia de los valores de  $\tan \delta$  y lo atribuyeron a la falta de una mejor interfaz entre los bioaditivos y las redes, por lo que realizaron modificación sobre los bioaditivos. En este sistema debido a la ausencia de tratamiento o modificación sobre las partículas de sargazo se

observa la misma situación con la fase de PMMA, posiblemente a la baja interacción partícula-interfaz presente que evidencia la baja afinidad con la fase respecto al PU. Asimismo indicaron que un área más grande de  $\tan \delta$  puede significar que existe mayor absorción de energía mecánica en un sistema polimérico multicomponente (con entrelazamientos), lo cual se observa con 5 % de sargazo.

Respecto a su aplicación como amortiguador de sonido y vibración a una concentración de 5% de sargazo se observó que el rango de temperatura en el que  $\tan \delta \geq 0.3$  es de aproximadamente 55°-102°C. Este rango es mucho más amplio que las muestras con 1% y 3% de sargazo así como la muestra de referencia lo cual evidencia futuras aplicaciones potencial en el estudio de IPN's modificadas.

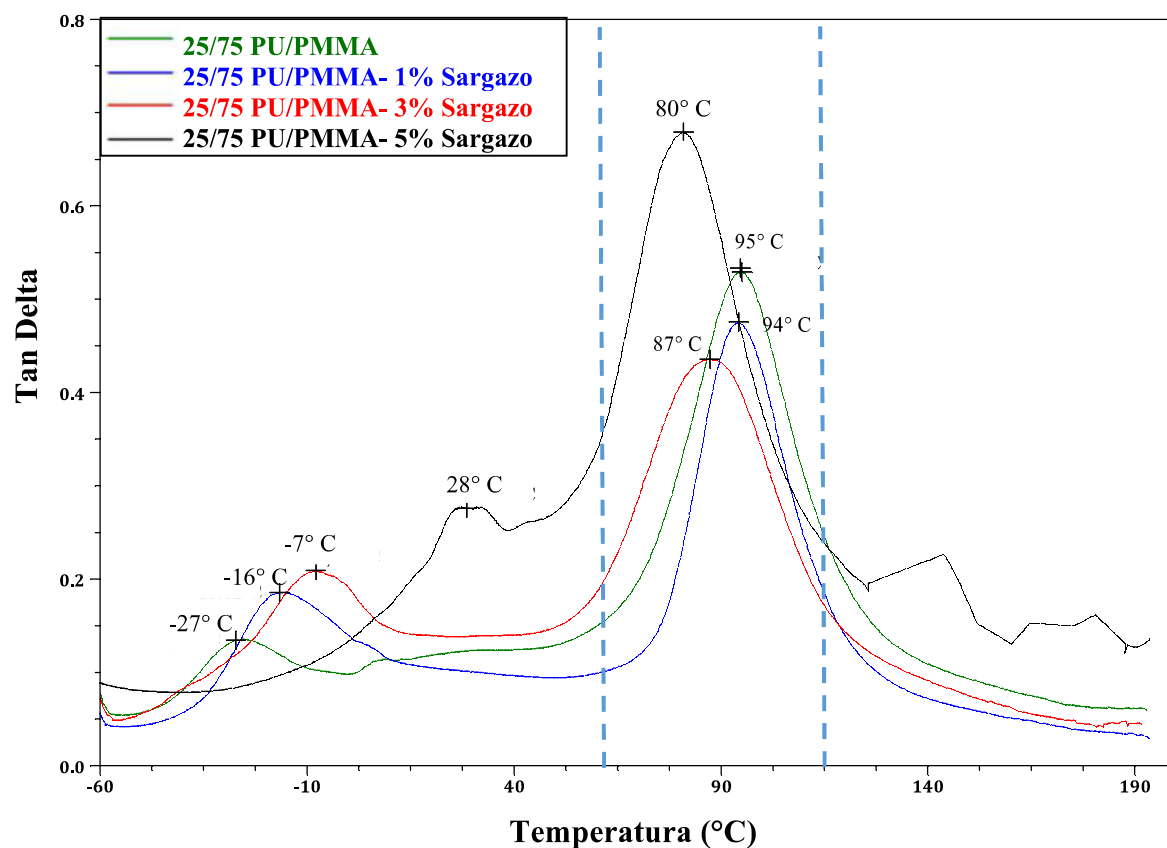


Figura 3.22 Tan  $\delta$  de IPN's 25/75 PU/PMMA con sargazo

### 3.5.2 Sistema 50/50 PU/PMMA modificado con sargazo

En la figura 3.23 se observa que el módulo de almacenamiento del sistema modificado con sargazo presenta diferencias respecto al sistema anterior, siendo estas diferencias relacionadas a las transiciones del movimiento de cadenas del PU.

Głowińska y cols. (2021) reportaron que la región de transición vítrea (identificada como la disminución brusca de  $E'$ ) de los segmentos blandos de PU varía aproximadamente de  $-50^{\circ}\text{C}$  a  $0^{\circ}\text{C}$  mientras que en los segmentos duros el rango aproximado es entre  $50^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C}$  para muestras con biomasa de alga. En este caso se observan estas dos transiciones para este sistema de mismas proporciones de fase, lo cual puede indicar el dominio de la fase de PU sobre la fase de PMMA como se mencionó en el análisis FTIR.

El primer rango se identifica desde  $-35^{\circ}\text{C}$  hasta  $5^{\circ}\text{C}$  aproximadamente mientras que el segundo rango de transición ocurre de  $77.5^{\circ}\text{C}$  a  $127.5^{\circ}\text{C}$ . El incremento en la concentración de sargazo generó aumentos del módulo de almacenamiento. Específicamente se observó un incremento en el amortiguamiento del material en el rango de  $-60^{\circ}\text{C}$  hasta  $-22.5^{\circ}\text{C}$  en el que las IPN's modificadas con sargazo presentaron valores del módulo de almacenamiento superiores al de la muestra de referencia. Como este comportamiento se encuentra dentro del rango de temperatura de transición vítrea.

Asimismo las muestras con 3 y 5% de sargazo presentaron un módulo de almacenamiento superior dentro del rango de temperatura de  $15^{\circ}\text{C}$  hasta  $77.5^{\circ}\text{C}$ . Finalmente después de la  $T_g$  de los segmentos duros todas las muestras modificadas presentan valores inferiores respecto a la muestra de referencia. Debido a la complejidad del sistema se identifican variaciones del comportamiento elástico y viscoso atribuidos a los cambios estructurales del sargazo sobre las redes.

De igual forma en la figura 3.24 se observan dos  $T_g$  debido a la presencia de dos picos  $\tan \delta$  en todas las muestras modificadas con sargazo. Esto indica que existe separación de fases entre el PU y PMMA, ya que la presencia de una sola  $T_g$  indica una alta intercompatibilidad entre fases (Moradi y cols., 2018). Sin embargo, al observar el valor de intensidad de la  $\tan \delta$  del PU en la muestra de referencia se identificó que es ligeramente mayor que la fase de PMMA, lo cual demuestra el dominio de fase en el sistema como se mencionó anteriormente y en el análisis FTIR.

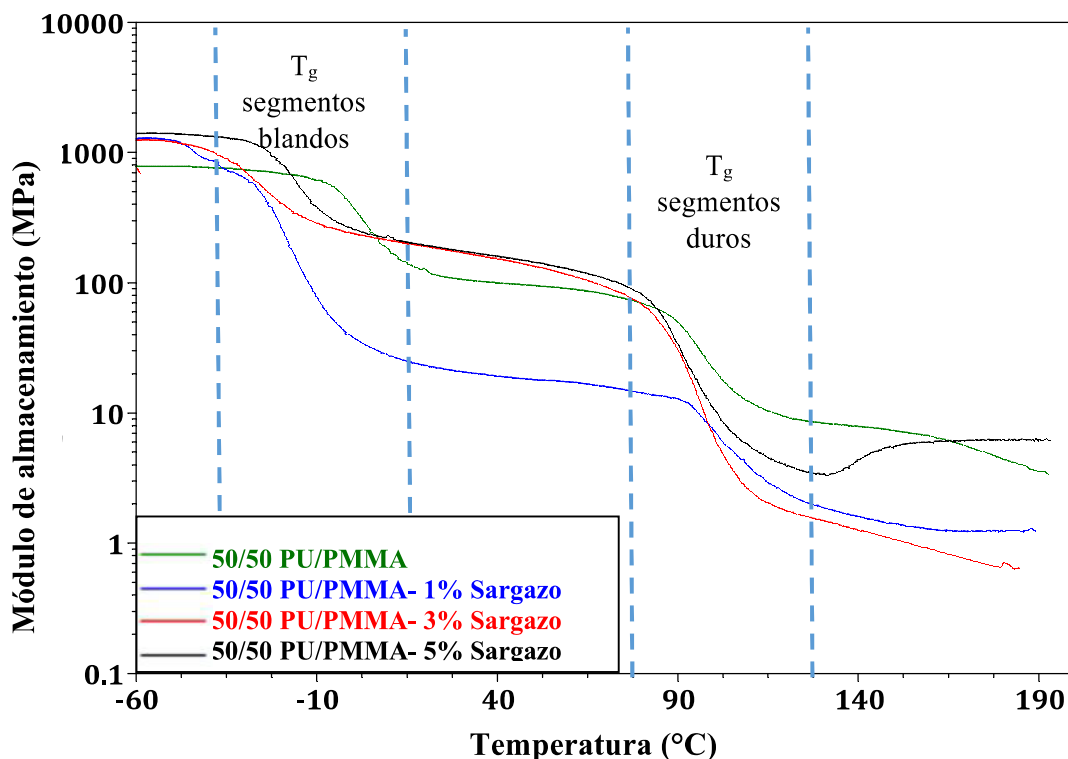


Figura 3.23 Módulo de almacenamiento de IPN's 50/50 PU/PMMA con sargazo

De acuerdo con Pabunruang (2017) valores de  $T_g$  por debajo de la muestra de referencia de PU se deben a una red de PU incompletamente formada que contiene defectos como extremos de cadena sueltos. En este sistema las  $T_g$  del PU de las IPN's modificadas con 1% y 3% de sargazo se ubican por debajo de la muestra de referencia y sufren desplazamientos hacia temperaturas bajas o más frías (-12°C y -20°C). Sin embargo al añadir una concentración alta de sargazo (5%) se observa un comportamiento diferente rompiendo la tendencia de 1% y 3%, ya que se desplaza hacia -15°C ( $T_g$  más cálida).

Esta situación puede deberse a la competencia entre el aceite de castor y las partículas de sargazo en la reacción con HDI. Como en este sistema se incrementó la cantidad de aceite de castor para generar una misma relación de fase con el PMMA, una concentración baja e intermedia (1% y 3%) no son suficientes para “competir” con el aceite originando que las partículas de sargazo actúen como relleno y limiten su participación en la síntesis. Mientras que una concentración alta permite que las partículas sean capaces de reaccionar con el HDI y generen PU híbrido. Aunque en el

análisis FTIR se observó el anclaje químico de las partículas sobre PU se recomendaron técnicas complementarias para obtener información más detallada de la estructura debido a la complejidad del sistema. En este caso los resultados de  $\tan \delta$  permitieron mejorar la interpretación del sistema encontrándose un punto intermedio de participación del sargazo como relleno y como proveedor de grupos OH.

Por otro lado, evaluando el parámetro de  $\tan \delta$  para aplicaciones como amortiguador de sonido y vibraciones el rango óptimo de aplicación ocurre solamente para la muestra con baja concentración de sargazo (1%) desde  $-22^{\circ}\text{C}$  hasta  $2.5^{\circ}\text{C}$  así como desde  $102^{\circ}\text{C}$  hasta  $115^{\circ}\text{C}$ . A baja concentración las partículas actúan como relleno y no son capaces de limitar el movimiento de las cadenas de forma similar al anclaje químico, por lo que ocasionan que la fase de PU presente mayor movilidad bajo un esfuerzo. Esto se debe a que la presencia de cadenas largas que el aceite de castor origina en los enlaces uretano mejoran la flexibilidad. En donde cierto grado de flexibilidad permite que el material se deforme y sea capaz de absorber la energía vibratoria en lugar de transmitirla hacia los alrededores.

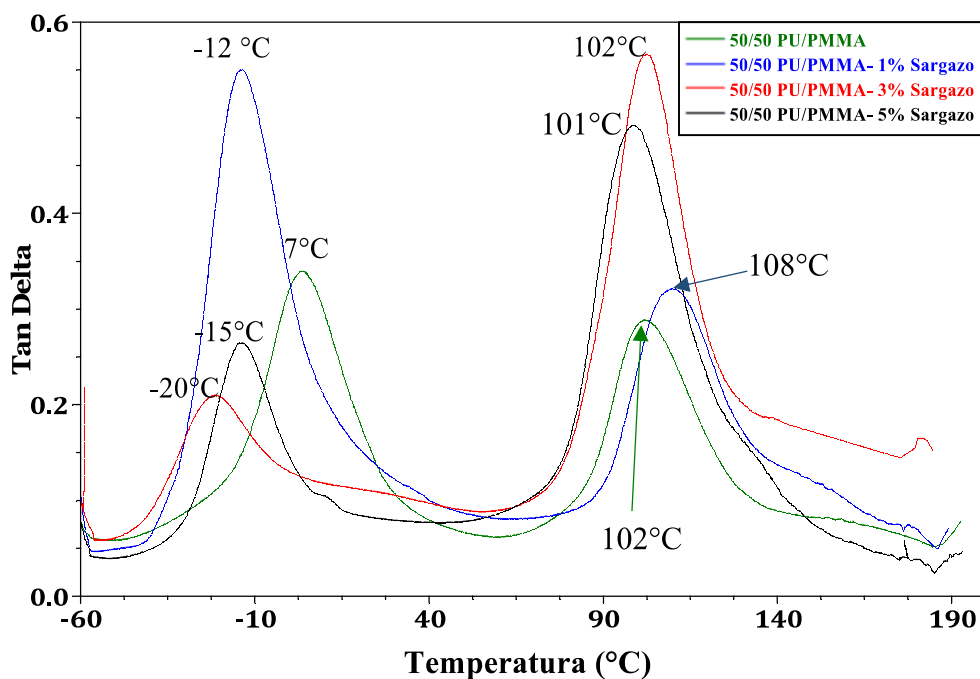


Figura 3.24  $\tan \delta$  de IPN's 50/50 PU/PMMA con sargazo

### 3.5.3 Sistema 75/25 PU/PMMA modificado con sargazo

En la figura 3.25 se observa que el módulo de almacenamiento disminuyó conforme se incrementó la concentración de sargazo desde temperaturas bajas ( $-10^{\circ}\text{C}$ ) hasta temperaturas altas ( $102.5^{\circ}\text{C}$ ). Mientras que a temperaturas por debajo de  $-12.5^{\circ}\text{C}$  presentaron valores superiores del módulo de almacenamiento respecto a la muestra de referencia debido al efecto de relleno de las partículas dispersas uniformemente en el sistema. Esto demuestra la buena interacción física entre el sargazo y la fase de PU. Algunos autores mencionan que el comportamiento mecánico del PU no es tan fácil de interpretar debido a los complejos fenómenos que interfieren durante el análisis dentro de un sistema de redes. La primera caída del módulo de almacenamiento asociado a transiciones del segmento blando o transiciones  $\beta$  de las cadenas alifáticas del enlace uretano ocurre desde  $-35^{\circ}\text{C}$  hasta  $15^{\circ}\text{C}$  aproximadamente mientras que las transiciones  $\alpha$  ocurren en el rango de  $90^{\circ}\text{C}$  hasta  $127^{\circ}\text{C}$ . Además aunque el PMMA se encuentra en baja proporción su  $T_g$  se encuentra dentro de esta segunda zona de transición.

De acuerdo con la figura 3.26 se observan afectaciones en las  $T_g$  de la fase de PU al presentar ligeros desplazamientos hacia temperaturas más bajas desde  $-2^{\circ}\text{C}$  hasta  $-4^{\circ}\text{C}$ . Aunque se identifica un comportamiento de flexibilidad generado por la adición de sargazo estos valores están por encima de la  $T_g$  de la muestra de referencia y no generaron o modificaron negativamente la amortiguación del PU.

Liu y cols. (2020) reportaron que en sistemas IPN's de resina epoxi injertada con PU y bioaditivos de bagazo de caña la disminución de la  $T_g$  de PU implicó que la interfase entre los bioaditivos y la matriz careció de enlaces covalentes. De este modo como se mencionó en el análisis FTIR para este sistema existe mayor cantidad de partículas que limitan su participación en la síntesis de PU y debido a que actúan como relleno disminuyen los enlaces covalentes con los grupos diisocianato del HDI. Esto se pudo identificar debido al desplazamiento hacia bajas temperaturas de la fase de PU incluso al presentar afinidad con esta fase respecto al PMMA. De igual forma el incremento de intensidad de  $\tan \delta$  refleja que las cadenas del polímero ganan movilidad, ya que cuanto mayor sea este parámetro mayor será la cantidad de energía perdida por calor. Todas estas modificaciones en intensidad y desplazamiento que se mencionaron ocurren porque la movilidad de las cadenas del segmento blando mejoró, para este caso posiblemente a la incorporación de las cadenas largas del aceite de castor en los enlaces del PU (Cristea y cols., 2009).

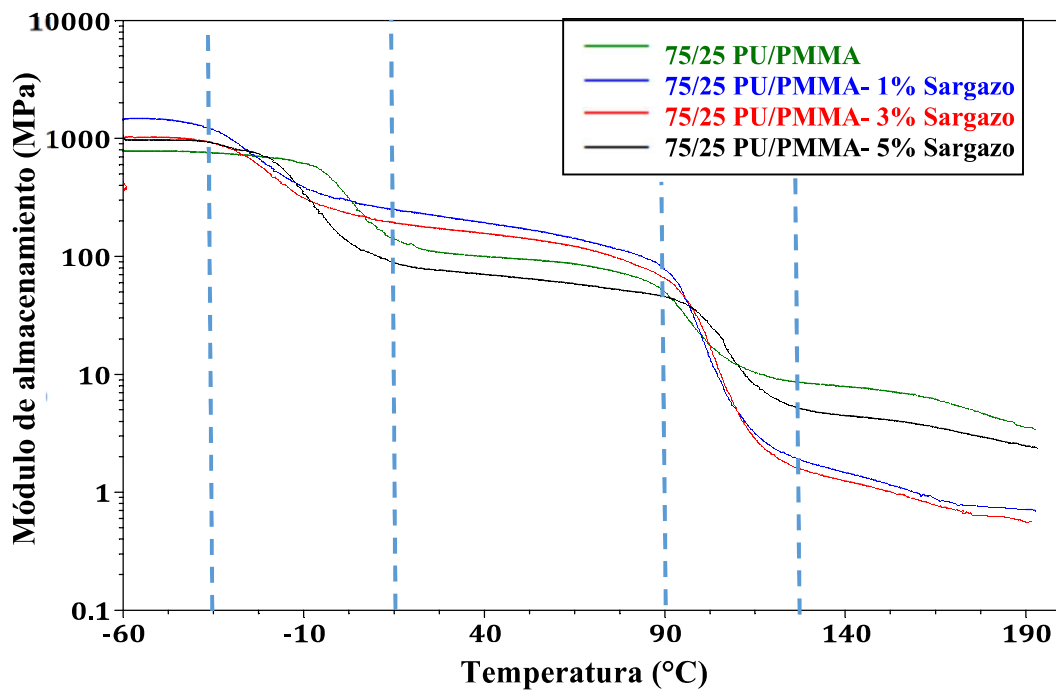


Figura 3.25 Módulo de almacenamiento de IPN's 75/25 PU/PMMA con sargazo

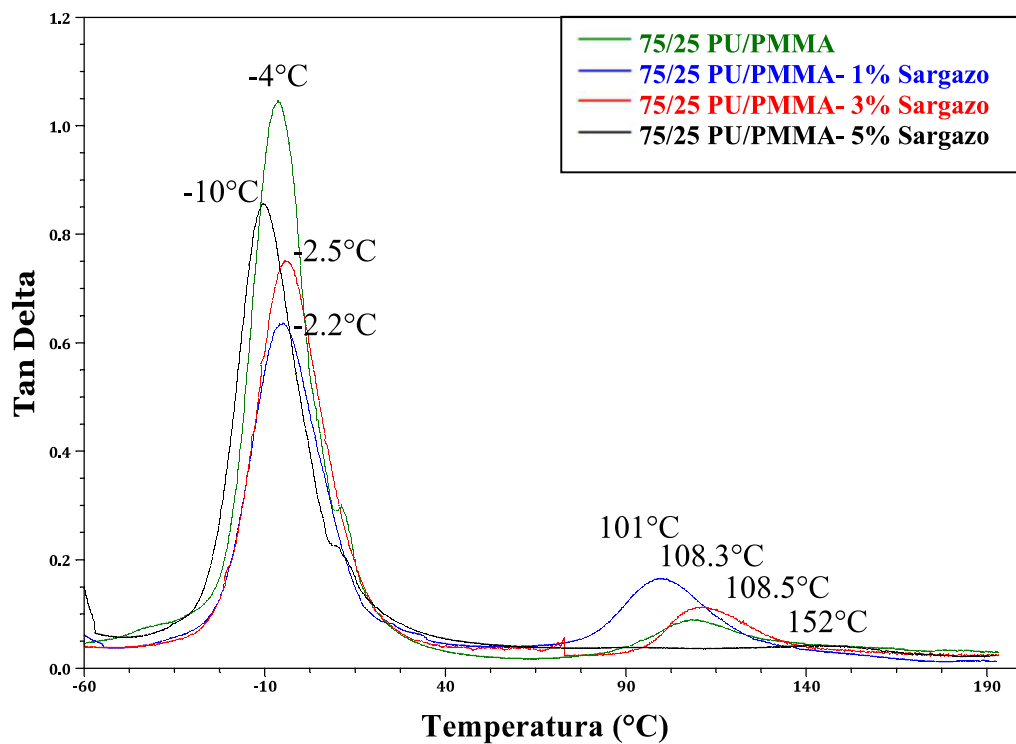


Figura 3.26 Tan  $\delta$  de IPN's 75/25 PU/PMMA con sargazo

### 3.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Mediante este análisis se evaluó el efecto de la presencia de las partículas sobre las redes de PU y PMMA respecto al comportamiento de las transiciones de fase así como la densidad de reticulación formada. Esto se debe a que la  $T_g$  de un sistema de redes IPN se ve afectada por la densidad de reticulación, ya que cuanto mayor sea la reticulación mayor será la  $T_g$  (Kong y cols., 2016).

En la figura 3.27 se observan las curvas DSC de las muestras de referencia 25/75 PU/PMMA, 50/50 PU/PMMA y 75/25 PU/PMMA, las cuales presentaron dos temperaturas de transición vítrea correspondientes a las fases individuales de PU y PMMA. A temperaturas por debajo de 0°C se presenta la  $T_g$  del PU mientras que a temperaturas altas (mayores a 140°C) se identificó la  $T_g$  del PMMA, lo anterior se debe a la naturaleza flexible y rígida que cada fase presenta por separado. Asimismo debido a la presencia de estas dos  $T_g$  se confirma la presencia de separación de fases para las tres relaciones poliméricas, lo cual se esperaba debido a que la síntesis se realizó siguiendo el método secuencial y a la naturaleza que cada fase presenta por separado.

Las curvas de las IPN's 50/50 y 75/25 PU/PMMA presentan zonas de transición bien definidas comparado a la IPN 25/75 PU/PMMA en la que la  $T_g$  del PU no se observa tan marcada. Esto podría deberse a una matriz menos heterogénea y con menor grado de separación de fases comparada a las otras dos relaciones poliméricas (50/50 y 75/25).

Resultados similares fueron reportados por Tiwari y cols. (2024) quienes indicaron que para sistemas con exceso de PU (90/10 y 70/30) se logró identificar claramente las dos  $T_g$  tanto de PU como de PMMA mientras que para los sistemas (50/50 y 30/70) no se observó una transición de segundo orden evidente.

Por otro lado de acuerdo con la tabla 3.3 de los valores  $T_g$  obtenidos se observa que conforme se incrementa la fase de PU en la relación de polímeros la  $T_g$  de la fase individual se desplaza hacia temperaturas más bajas desde -24°C hasta -30°C. Para el PMMA ocurre la situación contraria en el que un exceso de la fase origina que el valor de la  $T_g$  se presente a temperaturas mayores desde 106°C hasta 110°C. Como el PU es de carácter amorfo sus cadenas poliméricas presentan mayor movilidad (flexibilidad), lo que ocasiona un menor requerimiento de calor que detecta este

comportamiento (Gómez y cols., 2008). Del mismo modo el PMMA al ser un polímero con alta rigidez y con mayor restricción de movimiento de cadenas origina valores  $T_g$  más altos.

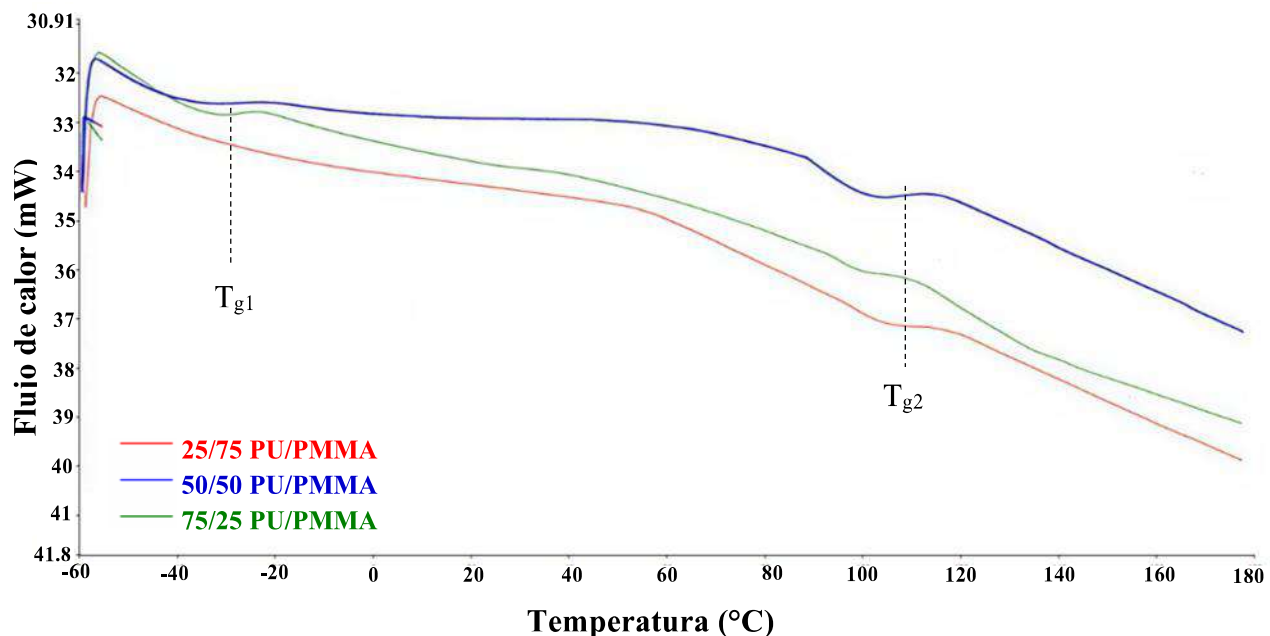


Figura 3.27 Termograma DSC de IPN's 25/75, 50/50 y 75/25 PU/PMMA

Tabla 3.3 Valores  $T_g$  de IPN's PU/PMMA

| Muestra       | $T_{g1}$ (°C)<br>PU | $T_{g2}$ (°C)<br>PMMA |
|---------------|---------------------|-----------------------|
| 25/75 PU/PMMA | -24°C               | 110°C                 |
| 50/50 PU/PMMA | -26°C               | 109°C                 |
| 75/25 PU/PMMA | -30°C               | 106°C                 |

### 3.6.1 Sistema 25/75 PU/PMMA modificado con sargazo

Con el propósito de analizar de forma más detallada el efecto de la adición de sargazo sobre las  $T_g$ 's del sistema, los valores obtenidos se muestran en la tabla 3.4. Se observó que la inclusión de sargazo afectó la  $T_g$  de ambos polímeros en especial de forma significativa para la fase de PU. Conforme se incrementó la concentración de partículas se restringió el movimiento de las cadenas

del PU ocasionando que el valor de la  $T_g$  aumentara hacia valores más altos desde  $-23^{\circ}\text{C}$  hasta  $-18^{\circ}\text{C}$ . Sin embargo para la fase de PMMA ocurrió el efecto contrario en el que la  $T_g$  disminuyó desde  $110^{\circ}\text{C}$  hasta  $103^{\circ}\text{C}$ . De acuerdo a esto debido al anclaje químico de las partículas de sargazo sobre la estructura de PU se dificultó el entrelazamiento de PMMA sobre PU incluso al encontrarse como fase dominante. Además aunque el PMMA se encuentra dominando la relación de polímeros no se generaron interacciones físicas o químicas con el alga confirmando la mayor afinidad con el PU.

De acuerdo con Kong y cols. (2016) el aumento de la  $T_g$  de matrices de PU modificadas con cristales de nanocelulosa (CNC) se debe a que el componente celulósico ha restringido la movilidad de las cadenas del polímero en la interfaz PU-CNC debido a la unión covalente en la estructura. De este modo para esta relación de polímeros como las partículas de sargazo participaron en la síntesis de PU se obtuvo PU híbrido en el sistema, la inclusión del sargazo además generó que la fase de PU se reticulara y formara cadenas de PU más compactas y con mayor densidad de reticulación. En consecuencia esta disminución de espacios entre las redes dificultó el entrelazamiento con la fase de PMMA ocasionando que se sintetizaran cadenas libres de PMMA.

Tabla 3.4 Valores  $T_g$  de IPN's 25/75 PU/PMMA con sargazo

| <b>Muestra</b> | <b><math>T_{g1}</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)<br/>PU</b> | <b><math>T_{g2}</math> (<math>^{\circ}\text{C}</math>)<br/>PMMA</b> |
|----------------|-------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 25/75 PU/PMMA  | $-24^{\circ}\text{C}$                                             | $110^{\circ}\text{C}$                                               |
| 1% Sargazo     | $-23^{\circ}\text{C}$                                             | $110^{\circ}\text{C}$                                               |
| 3% Sargazo     | $-20^{\circ}\text{C}$                                             | $106^{\circ}\text{C}$                                               |
| 5% Sargazo     | $-18^{\circ}\text{C}$                                             | $103^{\circ}\text{C}$                                               |

Resultados similares fueron reportados por Chauhan y cols. (2014) en donde indicaron que las mezclas de lignina y prepolímero presentaron una temperatura de transición vítrea más alta que el prepolímero de PU original debido a los uretanos de lignina y a los enlaces cruzados en su estructura.

Por lo cual esto permite demostrar la reacción química entre las partículas y el grupo diisocianato del HDI debido a que se encuentran en mayor proporción respecto al aceite de castor (poliol)

incluso al encontrarse en forma sólida y no recibir tratamiento químico previo. Esto demuestra el potencial de las partículas de sargazo como proveedores de grupos OH en la reacción de policondensación de PU permitiendo abrir líneas de investigación en la síntesis de IPN's modificadas.

### **3.6.2 Sistema 50/50 PU/PMMA modificado con sargazo**

De acuerdo con la tabla 3.5 se observa que los valores de las  $T_g$  del PU son desplazados hacia temperaturas más bajas para 1% y 3% de sargazo ( $-26^{\circ}\text{C}$  y  $-33^{\circ}\text{C}$ ) mientras que con 5% ocurre el efecto contrario desplazándose hacia un valor alto ( $-25^{\circ}\text{C}$ ). Esto permite observar que las curvas no mantienen una tendencia conforme se incrementa el contenido de partículas de sargazo, tal como se discutió en el análisis DMA. Esto confirma el efecto de la concentración óptima de partículas que reacciona con el grupo diisocianato, ya que una concentración alta (5% p/p) es capaz de participar en la síntesis mientras que una concentración media y baja (1% y 3% p/p) limita la reacción con el HDMI. Esto se identifica por el desplazamiento hacia temperaturas más altas al 5% de sargazo en el que se limitó el movimiento de la fase mientras que para 1 y 3% de sargazo se observó que la estructura de PU se volvió más flexible al presentar valores más bajos de  $T_g$ .

El grado de reacción entre las partículas de sargazo y el grupo diisocianato del HDMI no es directamente proporcional a la concentración del alga debido a la competencia que existe entre el aceite de castor y el sargazo. En este sistema debido a que representa una relación 50/50 de polímeros, se incrementó la cantidad de aceite de castor en la síntesis de PU y esto ocasionó una competencia con las partículas de sargazo en el que el aceite de castor presenta dominancia al encontrarse en mayor proporción respecto al alga. Esto además permite observar que debido a la diferencia de fases así como la naturaleza de ambos componentes el aceite de castor presentó dominancia comparado al sargazo. De este modo el sargazo actuó como relleno a una concentración baja y media mientras que una concentración alta fue capaz de anclarse a la estructura del PU híbrido.

Como se mencionó anteriormente Ju y cols. (2023) indicaron que aquellos materiales fibrosos basados en celulosa que no participan en la reacción de policondensación únicamente muestran interacciones físicas en la matriz en los que factores como la reactividad del sólido frente al líquido,

el tipo de grupos OH (primarios o secundarios) y el tratamiento sobre las partículas juegan un papel importante sobre la síntesis de PU. En este trabajo se identificó un comportamiento similar para las concentraciones de 1% y 3% p/p de sargazo de este sistema (50/50), lo cual demuestra la poca o nula participación de las partículas en la obtención de PU híbrido.

Asimismo como los valores de la  $T_g$  del PU se encuentran por debajo de la muestra de referencia se identificó que la red de PU presenta defectos como extremos de cadena sueltos que facilitan el movimiento de las cadenas y ocasionan temperaturas mucho más bajas. Además del hecho de que la presencia de cadenas largas del aceite de castor en los enlaces uretano incrementa la flexibilidad. Sin embargo a diferencia del sistema anterior (25/75) el PMMA presentó valores más altos respecto a la muestra de referencia posiblemente a que las partículas de sargazo que actúan como relleno (1% y 3% p/p de sargazo) ocupan los espacios entre las redes y crean un efecto de barrera que disminuye la rotación o movimiento de las cadenas al someter la muestra a una rampa de calentamiento.

Tabla 3.5 Valores  $T_g$  de IPN's 50/50 PU/PMMA con sargazo

| <b>Muestra</b> | <b><math>T_{g1}</math> (°C)<br/>PU</b> | <b><math>T_{g2}</math> (°C)<br/>PMMA</b> |
|----------------|----------------------------------------|------------------------------------------|
| 50/50 PU/PMMA  | -26°C                                  | 109°C                                    |
| 1% Sargazo     | -26°C                                  | 115°C                                    |
| 3% Sargazo     | -33°C                                  | 111°C                                    |
| 5% Sargazo     | -25°C                                  | 109°C                                    |

### 3.6.3 Sistema 75/25 PU/PMMA modificado con sargazo

En la tabla 3.6 se observa que la inclusión de sargazo incrementó la flexibilidad de la fase de PU en todas las muestras modificadas al presentar temperaturas desde -32°C hasta -37°C debido a la formación de una red con cadenas colgantes libres, esto posiblemente a que las partículas obstaculizan la formación de la red con alta densidad de reticulación durante la síntesis. Por otro lado como se mencionó en el sistema anterior (50/50) la fase de PMMA presentó valores más altos de  $T_g$  en un rango de temperatura desde 109°C hasta 117°C.

Este resultado confirma que la dispersión homogénea de las partículas crea un efecto de barrera que ralentiza la rotación de las cadenas poliméricas al someterlas a calentamiento. Esto explica el hecho de que en este sistema la  $T_g$  de PMMA incrementó al aumentar la concentración de sargazo manteniendo una tendencia comparado a los sistemas 25/75 y 50/50. Además de considerar el hecho de la nula o baja interacción física que presenta esta fase con el sargazo. Por lo que en este sistema se logró identificar que las partículas actúan como relleno dentro de las redes y el nivel de participación en la reacción de policondensación es baja o nula, tal como se discutió en el análisis FTIR debido a la poca disminución de la banda N-H/O-H alrededor de  $3300\text{ cm}^{-1}$  así como el desplazamiento a mayores números de onda.

Resultados similares fueron reportados en el trabajo de Liu y cols. (2020) en el que mencionaron que en sistemas IPN's de resina epoxi injertada con PU y bioaditivos de bagazo de caña la disminución de la  $T_g$  de PU hacia temperaturas mucho más bajas fue resultado de que en la interfase entre los bioaditivos y la matriz careció de enlaces covalentes.

Cuando las partículas no reaccionan con el grupo diisocianato los grupos OH del alga proporcionaron sitio para formar puentes de hidrógeno con los grupos carbonilo del enlace uretano mostrando mayor afinidad física con esta fase que puede mejorar la dispersión de las partículas sobre la matriz bifásica (Kwon y cols., 2022). Esta dispersión homogénea de partículas ocasiona que se incremente el volumen libre formando zonas con mayor movilidad entre cadenas de PU.

Asimismo comparado al análisis DMA los desplazamientos de los valores de las  $T_g$  de esta técnica para este sistema y los dos anteriores es mucho más pequeña, lo cual se debe a la mayor sensibilidad que caracteriza al análisis DMA en el que además de someter la muestra a una rampa de calentamiento al mismo tiempo se le aplica un esfuerzo o deformación.

Tabla 3.6 Valores  $T_g$  de IPN's 75/25 PU/PMMA con sargazo

| <b>Muestra</b>       | <b><math>T_{g1}</math> (°C)<br/>PU</b> | <b><math>T_{g2}</math> (°C)<br/>PMMA</b> |
|----------------------|----------------------------------------|------------------------------------------|
| <b>75/25 PU/PMMA</b> | -30°C                                  | 106°C                                    |
| 1% Sargazo           | -32°C                                  | 109°C                                    |
| 3% Sargazo           | -35°C                                  | 111°C                                    |
| 5% Sargazo           | -37°C                                  | 117°C                                    |

### 3.7 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La morfología de las fases en sus tres relaciones poliméricas (25/75, 50/50 y 75/25) así como su interacción con las partículas de sargazo fueron analizadas mediante microscopía electrónica de barrido y se encuentran descritas en el presente apartado.

En la figura 3.28 a-c, las IPN's de relación 50/50 y 75/25 se mostraron la morfología isla de mar (sea-island), en la que la "isla" corresponde a la fase de PMMA dispersa sobre la fase continua de PU denominada "mar". Por otro lado, debido a la presencia de la morfología isla de mar se confirma separación de fases en la matriz, en los que a partir de la relación 50/50 la polaridad de ambos componentes es comparable ya que generan este tipo de morfología (Tiwari y cols., 2024).

Además la IPN de relación 75/25 con mayor contenido de PU presentó una disminución de los dominios de PMMA en la que la separación entre islas es ligeramente mayor en comparación con la IPN 50/50, lo cual puede atribuirse al exceso de fase continua y menor presencia de la fase PMMA..

De acuerdo con John y cols. (2023) en sistemas bifásicos interpenetrados de PMMA es posible obtener este tipo de morfología para aquellas matrices en donde la fase de PMMA se encuentra dispersa y dominada por la otra fase del sistema o cuando se encuentra a bajas concentraciones (20% y 35% p/p). Asimismo reportaron que un incremento de PMMA en estos sistemas puede influir significativamente sobre la estructura de la matriz cambiando la morfología de tipo isla de mar a la de fase dual. Por lo que en las relaciones 50/50 y 75/25 de este trabajo la fase de PU predomina sobre la fase de PMMA. Estos resultados se relacionan a los obtenidos mediante el análisis FTIR en donde se observó una predominancia de señales de enlaces del PU respecto a las de PMMA para estas mismas relaciones poliméricas.

En cambio conforme se incrementa el contenido de PMMA (figura 3.28 a) se presenta una disminución considerable de la rugosidad lo cual puede atribuirse a la formación de una matriz con menor disipación de energía y morfología homogénea.

Además a pesar de que para las IPN's que siguen el método secuencial la primera fase sintetizada determina la morfología del sistema. Existe una teoría que señala que la morfología del sistema

también depende fuertemente de la concentración de la fase del segundo polímero, ya que cuando alcanza cierto límite la estructura puede volverse continua como el primer polímero modificando su acomodo dentro de la matriz (Sperling, 1981).

La separación de fases se ve favorecida al incrementar la cantidad de PU en el sistema, ya que las relaciones 50/50 y 75/25 mostraron morfología isla de mar mientras que la relación 25/75 mostró una superficie homogénea, sin fisuras o poros.

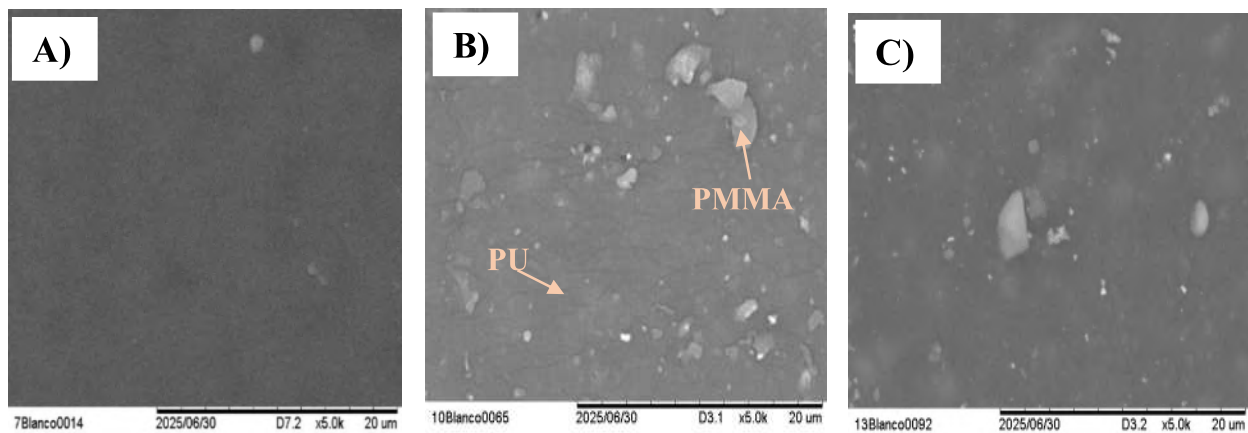


Figura 3.28 Imágenes SEM de IPN PU/PMMA a) 25/75, b) 50/50 y c) 75/25.

### 3.7.1 Sistema 25/75 PU/PMMA modificado con sargazo

Con el objetivo de evaluar la interacción entre las partículas y la matriz polimérica se realizó el análisis SEM. Como se mencionó anteriormente se espera que las partículas de sargazo no solo brinden grupos OH en la síntesis de PU sino también que actúen como refuerzo soportando la mayor carga o tensión aplicada al sistema.

En la figura 3.29 a-c se observa que al incorporar sargazo en este sistema la superficie homogénea obtenida en la muestra de referencia se ve afectada de cierto modo por la presencia de las micropartículas. Esto evidencia que la separación de fases obtenida en la muestra de referencia se mantiene al incorporar el alga.

A 1% p/p de sargazo se forman zonas con diferente distribución de partículas y con aglomeraciones de mayor tamaño a pesar de ser la concentración más baja. Kong y cols. (2016) indicaron que en matrices con PU y componentes derivados de la celulosa la ausencia de agregados grandes y distribución homogénea se debe a la presencia de fuertes interacciones entre las partículas y la matriz de PU. En este caso debido a la formación de aglomeraciones grandes al añadir sargazo se sugiere la existencia de baja interacción entre la matriz y las partículas posiblemente a la poca cantidad de PU presente. Esto también evidencia la baja interacción con PMMA ya que las aglomeraciones incluso a la más baja concentración de partículas (1% p/p) indican que existen menos zonas de interacción en la interfase polímero-sargazo. De igual forma también puede deberse al grado de incompatibilidad de las partículas dentro de la matriz dominante de PMMA. Estos resultados se relacionan a lo mencionado en el análisis DMA sobre la microheterogeneidad del sistema.

Además se observan pequeñas zonas con poros irregulares con paredes gruesas y cortes homogéneos que forman una matriz heterogénea. Wang y cols. (2018) demostraron que cuando la celulosa se injerta en la estructura de PMMA se obtiene una dispersión muy homogénea de celulosa en la superficie, lo cual mejora la interacción de enlaces de hidrógeno de PMMA-celulosa. De acuerdo a lo antes mencionado debido a que se obtuvo una superficie heterogénea se descarta la interacción química entre el sargazo y el PMMA para este sistema donde predomina esta fase confirmando lo mencionado en el apartado FTIR de las IPN's modificadas.

A la máxima concentración de sargazo (5% p/p) se observa que incrementan ciertas regiones blancas dentro de la estructura, las cuales sugieren la formación de poros internos. Lučić Škorić y cols. (2015) indicaron que en redes poliméricas interpenetradas basadas en alginato de sodio y ácido metacrílico reforzadas con partículas de  $\text{TiO}_2$  ocurrieron cambios en la concentración del agente reticulante que influyeron en la formación y el tamaño de poros en el material, resultando en la formación de poros más pequeños y una estructura de red más compacta.

Orabi y cols. (2020) sintetizaron membranas compuestas de fibra acrílica y sargazo. La interacción entre ambos componentes generó que la estructura se volviera altamente porosa similar a una esponja y con poros más grandes. Además observaron la presencia de micropartículas de sargazo distribuidas dentro de la membrana y pequeñas aglomeraciones superficiales. A diferencia de ellos

en este sistema en el que predomina el PMMA no se observó una estructura tipo esponja debido al efecto reticulante del sargazo con la fase de PU que se mencionó en el párrafo anterior incluso al presentar cierto grado de separación de fases. Este efecto reticulante generó que las partículas en exceso y que no participan en la síntesis sean expulsadas de las redes. Como presentan baja afinidad con la fase dominante (PMMA) forman aglomerados.

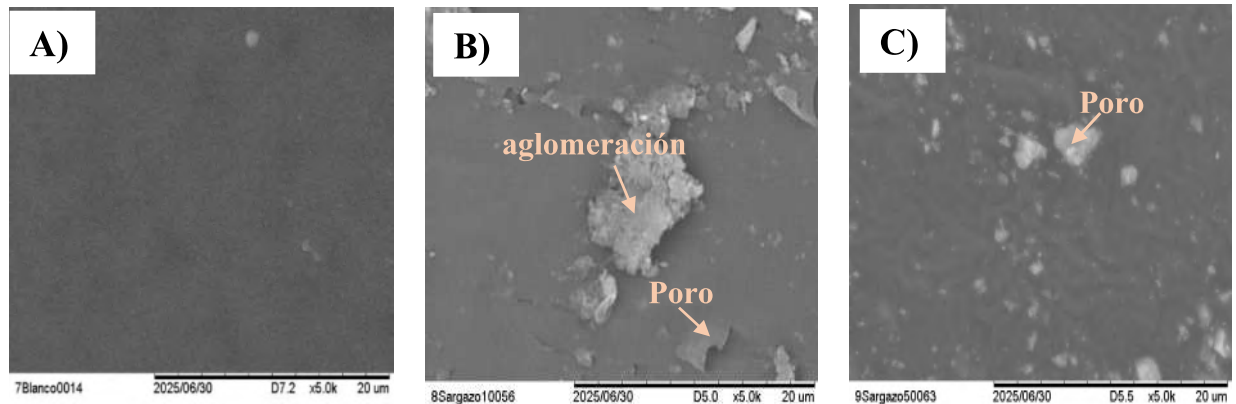


Figura 3.29 Imágenes SEM de IPN a) 25/75 PU/PMMA b) 1% sargazo y c) 5% sargazo

Un mayor número y tamaño de poros puede indicar que las partículas obstruyeron las uniones y formaron una matriz menos cohesiva. Sin embargo, debido a que otras están ancladas a la estructura de PU unieron cadenas de enlace uretano formaron una matriz con movimiento limitado y mejor densidad de reticulación. Esto explica el aumento en la compatibilidad de las fases al incorporar sargazo como se discutió en el análisis DMA de la curva  $\tan \delta$  para este sistema. Además no se presentó precipitación de partículas ni microfisuras que puedan representar una estructura altamente porosa (Reyes-Piña y cols., 2025). Por esta razón la estabilidad térmica no sufrió alteraciones significativas.

Resultados similares fueron reportados por Chen y cols. (2020) quienes mencionaron que la existencia de enlaces cruzados en sistemas de redes poliméricas interpenetradas de alginato se caracteriza por una estructura irregular con poros muy pequeños y con paredes gruesas. Además, la ausencia de una estructura dominada con celdas puede ayudar a descartar la reacción entre el diisocianato y humedad del sargazo, ya que en la reacción entre ambos componentes se produce una amina que al reaccionar con otro grupo isocianato forma poliurea y dióxido de carbono. En

consecuencia el dióxido de carbono formado genera celdas en el material y su presencia está relacionada a la formación de estructuras porosas (Saucedo-Rivalcoba y cols.,2011).

### **3.7.2 Sistema 50/50 PU/PMMA modificado con sargazo**

En la figura 3.30 a-c se observan las IPN's 50/50 PU/PMMA modificadas con sargazo al 1% y 5% p/p. La incorporación de sargazo generó superficies heterogéneas debido a la inclusión de partículas. Asimismo es posible observar que la presencia de partículas no alteró la morfología de la matriz PU/PMMA, ya que se sigue observando al PU como fase continua y fracciones de PMMA disperso, siendo esta última fase identificada por los dominios translucidos, mientras que las partículas de sargazo se observan como dominios de color opaco.

A 1%p/p de sargazo se observa una distribución uniforme de grupos de partículas que aún mantienen su microdimensión en el material compuesto, mientras que al incrementar la concentración hasta un 5%p/p las partículas tienden a formar pequeñas aglomeraciones como resultado de la fuerte atracción entre partículas. De acuerdo a esto la presencia de una distribución homogénea de sargazo como relleno conduzca a mejoras en el rendimiento mecánico de materiales compuestos. Sin embargo en un sistema de redes entrelazadas esto originó afectaciones al entrelazamiento de la segunda fase sobre la primera debido a que la dispersión homogénea ocasionó que las partículas actuaran como barreras con las cadenas de PMMA, como se mencionó en el análisis DSC.

Como en este sistema se incrementa el contenido de poliol (aceite de castor) existe mayor competencia entre las partículas y el poliol en la reacción con HMDI, ya que son mezclados al mismo tiempo. Una concentración alta de sargazo genera que las partículas reaccionen con HMDI mientras que una baja concentración del alga ocasiona que actúen como relleno formando interacciones físicas. Esto puede ayudar a identificar que concentraciones altas de sargazo respecto al aceite de castor incrementan la formación de PU híbrido mientras que concentraciones bajas originan un comportamiento de relleno.

Un alto contenido (5% p/p) origina que mayor cantidad de partículas sean incorporadas en la fase de PU aumentando los entrelazamientos y reduciendo los espacios disponibles para las partículas que no participaron en la síntesis. Como se encuentra en la misma proporción la fase de PMMA las partículas que son expulsadas forman aglomerados con la fase debido a la baja afinidad mientras que una baja concentración (1% p/p) permite una buena dispersión ya que el dominio del aceite de castor limitó su participación en la síntesis de PU causando un comportamiento de relleno.

Como se mencionó en el análisis FTIR, debido a que en este sistema no se observó la presencia de grupos OH libres o en exceso a comparación del sistema 75/25 PU/PMMA, esta situación disminuyó la capacidad de las partículas para formar enlaces de hidrogeno y dispersarse uniformemente en la matriz además del hecho de que la presencia en la misma proporción de PMMA disminuye la interacción partícula-interfase.

En estas aglomeraciones además se observa la presencia de fibras debido a la naturaleza del alga mientras que en la interfaz matriz-partícula se observan pequeños huecos posiblemente a que las partículas no recibieron tratamiento químico previo y presentan poca afinidad con el PMMA. A pesar de esto no se generaron huecos ni microfisuras significativas en el material debido a la formación de una estructura cohesiva entre las redes. Lo anterior puede atribuirse a que la matriz no se vió afectada ya que las partículas no sedimentaron (Reyes Piña y cols., 2025). Asimismo se observan algunas aglomeraciones “brillantes” señalado en la figura 3.30, que pueden indicar la presencia de alginato de sodio, componente presente en el alga (Shabbir y cols., 2017).

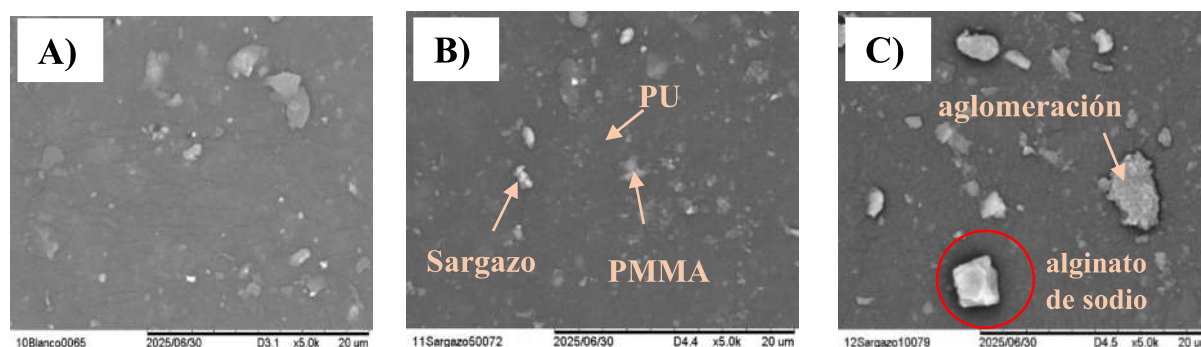


Figura 3.30 Imágenes SEM de IPN a) 50/50 PU/PMMA b) 1% sargazo y c) 5% sargazo

### 3.7.3 Sistema 75/25 PU/PMMA modificado con sargazo

Como se muestra en la figura 3.31 a-c para el sistema 75/25 PU/PMMA, al incrementar la fase de PU no se observan poros internos, microfisuras o huecos. Además a diferencia de los sistemas anteriores no se identificaron aglomeraciones, ya que las partículas se encuentran dispersas homogéneamente y conservan su microdimensión. Por lo que al incrementar el contenido de sargazo a un 5% p/p no existen cambios significativos sobre la superficie de la red IPN.

De acuerdo a lo anterior se cree que debido al dominio de PU existen fuertes interacciones físicas entre el sargazo y PU (enlaces NH/ C=O) que superan las fuerzas de atracción entre partículas, generando una buena dispersión sobre la matriz. Además de esto no se observan huecos alrededor de las partículas sin tratamiento químico, lo que refuerza la idea de la sinergia con la fase de PU.

Como las hojuelas que se observan en las IPN's modificadas también se identificaron en la muestra de referencia, estas hojuelas se atribuyen a la presencia de PMMA debido a la separación de fases entre las cadenas polares de PU y las cadenas menos polares de PMMA durante la polimerización secuencial (Tiwari y cols., 2024).

Reyes-piña y cols. (2025) indicaron que nanopartículas de celulosa dentro de un sistema IPN PU/PMMA generan efectos de refuerzo dentro del compuesto polimérico debido a una transferencia de tensión eficiente. Sin embargo ellos manejaron una relación de polímeros 50/50 y en este trabajo se encontró el mismo efecto pero en una red con exceso de PU. Posiblemente se debe a que ellos utilizaron partículas modificadas químicamente que al mismo tiempo actuaron como relleno.

En esta investigación como se busca aprovechar también los grupos OH en la reacción de policondensación de PU, el momento de la incorporación de las partículas durante la síntesis juega un papel fundamental sobre el comportamiento del alga. Como existe mayor grado de competencia entre las partículas del alga y el aceite de castor, aquellos grupos OH que no participan en la síntesis generan que la fase de PU incremente las zonas de atracción capaces de formar puentes de hidrógeno. Esto puede explicar la buena interacción entre el PU de naturaleza hidrófoba con las partículas de sargazo de naturaleza hidrofílica mejorando la cohesión entre las redes.

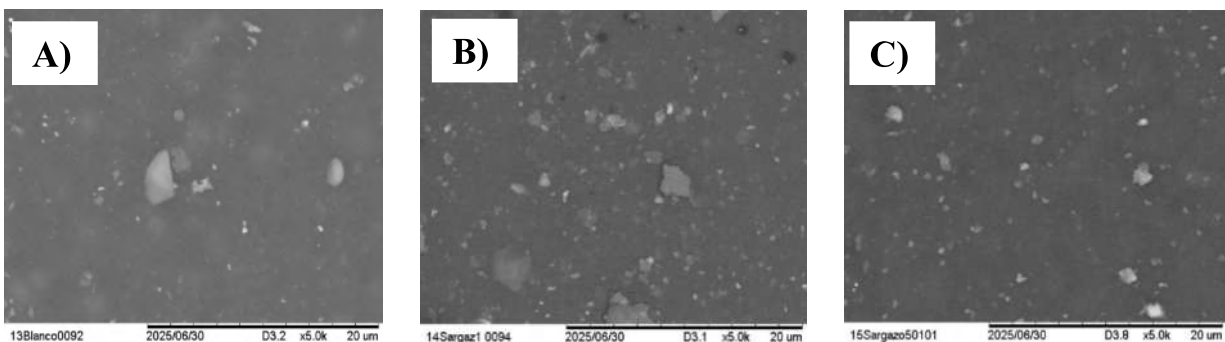


Figura 3.31 Imágenes SEM de IPN a) 75/25 PU/PMMA b) 1% sargazo y c) 5% sargazo

Iqhrammullah y cols. (2020) indicaron que la formación del enlace uretano reduce la disponibilidad de grupos hidroxilo para la interacción por puentes de hidrógeno y al haber una reducción de puentes de hidrogeno la atracción entre partículas resulta en la formación de aglomerados. En este caso se puede esperar la misma situación pero como existe una mayor cantidad tanto de poliol como de sargazo que compiten en la reacción de policondensación aquellos grupos OH sin reaccionar interactúan con las cadenas polares de PU.

Por otro lado, la incorporación de sargazo en PU puede brindarle una naturaleza hidrofílica que mejora la dispersión a las partículas dentro del sistema de redes. Estos grupos OH libres se identificaron en el análisis FTIR como el desplazamiento a mayores números de onda aproximadamente a  $3341\text{ cm}^{-1}$ .

Asimismo como no existe un cambio en la topografía de la superficie incluso a la más alta concentración de sargazo, la buena dispersión de partículas conduce a la formación de una matriz con menos defectos estructurales significativos que mantienen la ausencia de microfisuras o huecos (Mandal y cols., 2017). Sin embargo para conocer de forma más detallada la estructura híbrida al adicionar sargazo se requieren técnicas complementarias que permitan obtener más información detallada.

### 3.8 Pruebas de hinchamiento

Se evaluó la capacidad de hinchamiento originada por el grado de entrecruzamiento en las redes en tres solventes (agua, acetonitrilo y hexano) de diferente naturaleza polar durante periodos de 24 horas hasta alcanzar 5 días (Figura 3.32) con el objetivo de establecer los efectos de la exposición al agua o solventes sobre las dimensiones, uniformidad y las propiedades mecánicas de los materiales sintetizados. Asimismo la exposición a solventes permite identificar las interacciones polímero-solventes dependiendo de la polaridad del sistema formado.

Los solventes se seleccionaron tomando en cuenta la polaridad de las moléculas para evaluar la interacción con solventes de alta, media y baja polaridad que corresponden al agua, acetonitrilo y hexano respectivamente. Debido a la incapacidad para formar puentes de hidrógeno el acetonitrilo es menos polar que el agua lo que lo convierte en un solvente con capacidad intermedia mientras que el hexano cuenta con un carácter apolar.

Król y Wojturska (2006) indicaron que el proceso de hinchamiento de IPN's en presencia de un disolvente adecuadamente seleccionado puede servir para obtener información valiosa sobre la estructura existente a nivel macromolecular, es decir, el grado de reticulación, la distribución de la longitud de la cadena, la presencia de defectos en la red (extremos libres, bucles), las cadenas enredadas, la rigidez de la cadena, etc.

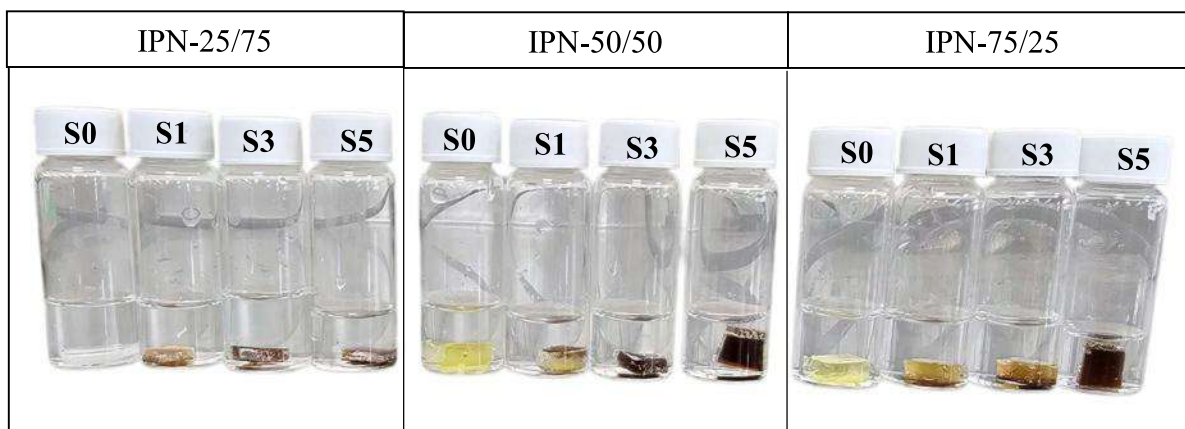


Figura 3.32 Pruebas de hinchamiento en agua de IPN's PU/PMMA modificadas con sargazo

### **3.8.1 Sistema 25/75 PU/PMMA modificado con sargazo**

Debido a la transparencia del medio líquido y la ausencia de pérdidas de peso con los tres solventes al final del periodo de 5 días se descarta la existencia de procesos de degradación química o disolución sobre las redes.

En este sistema se observó que la capacidad de hinchamiento en solventes como agua y acetonitrilo aumentó conforme se incrementó la concentración de partículas en la matriz mientras que en contacto con hexano se observó el efecto contrario al presentar una disminución de los valores de hinchamiento.

De acuerdo con la tabla 3.7 las muestras con 1, 3 y 5% de sargazo presentaron hinchamiento de agua después de 120 horas de 10.57%, 11.20% y 12.89% respectivamente comparado a un 5.43% de la muestra de referencia. Por su parte en el acetonitrilo se obtuvieron porcentajes de hinchamiento de 8.19%, 8.72% y 9.14% conforme se incrementó la cantidad de sargazo mientras que la muestra de referencia obtuvo un 5.31%.

El agua como solvente con alta polaridad presentó mayores valores de hinchamiento debido a la atracción y afinidad con la fase de PMMA que domina este sistema. Debido a la polaridad intermedia del acetonitrilo se observaron valores intermedios respecto al agua y el hexano. Además la presencia de poros internos que se mencionó en el análisis SEM favoreció la penetración de moléculas del solvente originando que los valores de hinchamiento sean ligeramente mayores comparados a los sistemas 50/50 y 75/25. Las moléculas de solvente penetran los poros y provocan la relajación de las cadenas de PMMA (fase dominante) esta relajación provoca la hinchazón de la redes.

Asimismo debido a la naturaleza del PMMA se originó un incremento de hinchamiento respecto a los otras dos relaciones poliméricas ya que el PU presenta un comportamiento hidrófobo. Sin embargo la inclusión de sargazo aumentó el carácter hidrófilo debido a aquellas partículas que fueron expulsadas de las redes por la baja proporción de PU.

Los valores de hinchamiento con hexano para las muestras con 1, 3 y 5% de sargazo fueron 3.92%, 3.27% y 2.65% frente a un 4.86% de la muestra de referencia.

Tabla 3.7 Porcentajes de hinchamiento de IPN's 25/75 PU/PMMA con diferentes solventes

| <b>AGUA</b>          |                        |                    |                    |                    |                     |
|----------------------|------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| Muestra              | Tiempo de hinchamiento |                    |                    |                    |                     |
| PU/PMMA              | <b>24<br/>(hr)</b>     | <b>48<br/>(hr)</b> | <b>72<br/>(hr)</b> | <b>96<br/>(hr)</b> | <b>120<br/>(hr)</b> |
| <b>25/75-S0</b>      | 2.24%                  | 3.02%              | 4.39%              | 4.86%              | 5.43%               |
| <b>25/75-S1</b>      | 6.17%                  | 6.87%              | 8.69%              | 10.02%             | 10.57%              |
| <b>25/75-S3</b>      | 6.92%                  | 7.53%              | 9.22%              | 10.35%             | 11.20%              |
| <b>25/75-S5</b>      | 7.65%                  | 8.66%              | 10.80%             | 11.84%             | 12.89%              |
| <b>ACETONITRILLO</b> |                        |                    |                    |                    |                     |
| Muestra              | Tiempo de hinchamiento |                    |                    |                    |                     |
| PU/PMMA              | <b>24<br/>(hr)</b>     | <b>48<br/>(hr)</b> | <b>72<br/>(hr)</b> | <b>96<br/>(hr)</b> | <b>120<br/>(hr)</b> |
| <b>25/75-S0</b>      | 1.96%                  | 4.45%              | 4.70%              | 5.00%              | 5.31%               |
| <b>25/75-S1</b>      | 3.20%                  | 5.17%              | 5.17%              | 6.37%              | 8.19%               |
| <b>25/75-S3</b>      | 3.74%                  | 6.32%              | 6.74%              | 7.94%              | 8.72%               |
| <b>25/75-S5</b>      | 5.17%                  | 6.81%              | 7.55%              | 8.21%              | 9.14%               |
| <b>HEXANO</b>        |                        |                    |                    |                    |                     |
| Muestra              | Tiempo de hinchamiento |                    |                    |                    |                     |
| PU/PMMA              | <b>24<br/>(hr)</b>     | <b>48<br/>(hr)</b> | <b>72<br/>(hr)</b> | <b>96<br/>(hr)</b> | <b>120<br/>(hr)</b> |
| <b>25/75-S0</b>      | 3.02%                  | 3.96%              | 4.16%              | 4.57%              | 4.86%               |
| <b>25/75-S1</b>      | 2.58%                  | 3.14%              | 3.51%              | 3.80%              | 3.92%               |
| <b>25/75-S3</b>      | 1.66%                  | 1.89%              | 2.54%              | 2.93%              | 3.27%               |
| <b>25/75-S5</b>      | 1.32%                  | 1.57%              | 1.88%              | 2.37%              | 2.65%               |

Oliveira y cols. (2004) indicaron que el porcentaje de hinchamiento de hexano en sistemas interpenetrados de PU/PMMA disminuyó con el aumento del contenido de MMA ya que el volumen entre los enlaces cruzados de PU fue ocupado por las macromoléculas lineales de MMA dificultando la entrada del solvente y actuando como barreras físicas. Esto explica porque los valores obtenidos son más bajos a comparación de los solventes polares. Además es importante mencionar que debido a la diferencia de polaridad entre el PMMA y el solvente pueden existir fuerzas de repulsión que participan y disminuyen la penetración de las moléculas de hexano.

Aunque los valores obtenidos dependen de la aplicación a la que esté destinado el material para los tres solventes se identificó que en conjunto representan valores bajos debido a la formación de un sistema con movimiento limitado. Lo anterior surge de la comparación entre los resultados obtenidos por Gómez y cols. (2008) para IPN's de PU/PAA modificadas con celulosa así como los

resultados obtenidos por Syed y cols. (2022) para redes semi-interpenetradas de PU/USP reforzadas con alga *Spirulina Platensis* (SP).

### **3.8.2 Sistema 50/50 PU/PMMA modificado con sargazo**

De igual forma que el sistema anterior las muestras de este sistema no presentaron degradación química o disolución con los tres solventes elegidos al finalizar el periodo de 5 días. Esto evidencia el buen nivel de entrecruzamientos en las redes de las dos fases.

Con los solventes polares (agua y acetonitrilo) se identificó un incremento en la capacidad de hinchamiento al incrementar el contenido de sargazo mientras que con hexano el comportamiento fue lo contrario. Sin embargo la diferencia de este sistema es que la velocidad de difusión de los solventes es mayor para la muestra con 5% de sargazo respecto a las concentraciones 1 y 3%. Esto puede deberse a las aglomeraciones que se identificaron para la alta concentración en el análisis SEM ya que de acuerdo con Mandal y Chakrabarty (2017) como resultado de presentar una separación de fases en el sistema las partículas de refuerzo son expulsadas de la red favoreciendo la aglomeración entre ellas y el grado de flexibilidad de la matriz. Este incremento en la flexibilidad refleja una mayor difusión de moléculas de solvente que penetran el sistema y aumentan los valores de hinchamiento.

De acuerdo con la tabla 3.8 el hinchamiento a 120 horas de las redes con 1, 3 y 5% de sargazo fue de 5.64%, 6.39% y 12.56% mientras que la muestra de referencia presentó 4.78%. Con acetonitrilo estos valores mantuvieron la tendencia de incrementar al incorporar cada vez más sargazo ya que se obtuvieron valores de 5.55%, 6.98% y 8.43%. Comparando los dos tipos de solventes es posible identificar que a mayor polaridad la penetración de solvente es mayor debido a las atracciones físicas con las partículas de sargazo y la naturaleza del PMMA.

Ju y cols. (2023) informaron que materiales fibrosos obtenidos de la celulosa que no participan en la reacción de policondensación con los grupos diisocianato únicamente muestran interacciones físicas en la matriz. De acuerdo a esto, una baja concentración de sargazo (1%) originó una distribución uniforme ya que su concentración no representa competencia en la síntesis de PU frente al aceite de castor (poliol). Sin embargo un incremento de 5% presenta mayor competencia

en la síntesis y aquellas partículas que no participan son expulsadas y al entrar en contacto con la fase de PMMA debido a su incompatibilidad forman aglomerados y huecos alrededor de la red.

Los valores de hinchamiento son valores intermedios entre los sistemas 25/75 y 75/25 debido a la relación de polímeros. Además se observó que el sargazo mantiene su afinidad química y física con la fase de PU comparado al PMMA. Resultados similares fueron obtenidos por Syed y cols. (2022) para sistemas IPN de PU y poliéster insaturado reforzados con alga *Spirulina Platensis*. Es importante mencionar el factor de concentración de polioli (aceite de castor) que es utilizado en el sistema ya que un alto contenido comparado al PU ocasiona que las partículas no participen en la síntesis y formen interacciones físicas con la fase. Lo anterior se debe a diversos factores como la diferencia de fases, la reactividad de los grupos OH, el incremento de viscosidad del medio y el tratamiento de las partículas principalmente.

Tabla 3.8 Porcentajes de hinchamiento de IPN's 50/50 PU/PMMA con diferentes solventes

| AGUA          |                        |            |            |            |             |
|---------------|------------------------|------------|------------|------------|-------------|
| Muestra       | Tiempo de hinchamiento |            |            |            |             |
| PU/PMMA       | 24<br>(hr)             | 48<br>(hr) | 72<br>(hr) | 96<br>(hr) | 120<br>(hr) |
| 50/50-S0      | 3.67%                  | 3.84%      | 4.27%      | 4.77%      | 5.17%       |
| 50/50-S1      | 3.68%                  | 3.92%      | 4.61%      | 5.20%      | 5.64%       |
| 50/50-S3      | 4.89%                  | 5.15%      | 5.72%      | 5.98%      | 6.39%       |
| 50/50-S5      | 7.15%                  | 8.02%      | 10.51%     | 11.79%     | 12.56%      |
| ACETONITRILLO |                        |            |            |            |             |
| Muestra       | Tiempo de hinchamiento |            |            |            |             |
| PU/PMMA       | 24<br>(hr)             | 48<br>(hr) | 72<br>(hr) | 96<br>(hr) | 120<br>(hr) |
| 50/50-S0      | 2.98%                  | 3.24%      | 3.79%      | 4.05%      | 4.78%       |
| 50/50-S1      | 3.10%                  | 3.42%      | 4.35%      | 4.83%      | 5.55%       |
| 50/50-S3      | 4.55%                  | 4.66%      | 5.69%      | 6.39%      | 6.98%       |
| 50/50-S5      | 5.84%                  | 6.24%      | 6.65%      | 7.17%      | 8.43%       |
| HEXANO        |                        |            |            |            |             |
| Muestra       | Tiempo de hinchamiento |            |            |            |             |
| PU/PMMA       | 24<br>(hr)             | 48<br>(hr) | 72<br>(hr) | 96<br>(hr) | 120<br>(hr) |
| 50/50-S0      | 8.98%                  | 9.40%      | 9.87%      | 10.01%     | 10.31%      |
| 50/50-S1      | 7.97%                  | 8.16%      | 8.49%      | 8.71%      | 8.93%       |
| 50/50-S3      | 6.21%                  | 6.78%      | 7.19%      | 7.39%      | 7.75%       |
| 50/50-S5      | 5.05%                  | 5.89%      | 6.23%      | 6.58%      | 6.84%       |

Respecto al solvente hexano de acuerdo con tabla 3.8 los porcentajes de hinchamiento obtenidos fueron de 8.93%, 7.75% y 6.84% para 1, 3 y 5% de sargazo. Conforme se añade más sargazo el hinchamiento disminuye, esto es originado por la diferencia de polaridad entre las moléculas del solvente y las partículas de sargazo que generan fuerzas de repulsión en el sistema. Asimismo debido a una misma proporción de fases los valores de hinchamiento son valores intermedios respecto a los sistemas 25/75 y 75/25.

De la misma forma al compararlo con el sistema anterior en este solvente se identificó un incremento en los valores de hinchamiento debido a que mayor proporción de PU se encuentra en el sistema y este al presentar un carácter hidrófobo interactúa más con solventes apolares como el hexano.

Esto es porque un polímero más hidrófobo interactúa y se disuelve mejor en solventes apolares que en solventes polares. Esto se debe al principio químico de "lo similar disuelve a lo similar" que la inclusión de aceite de ricino sobre PU genera en la fase.

### **3.8.3 Sistema 75/25 PU/PMMA modificado con sargazo**

Al finalizar el periodo de 5 días no se observó disolución parcial de las muestras en los tres solventes utilizados, debido a la transparencia del medio líquido y la ausencia de pérdidas de peso. Esto descarta la existencia de degradación química o disolución originada por los solventes.

Para este sistema se observó que la capacidad de hinchamiento incrementó al aumentar la concentración de sargazo para los solventes de polaridad alta y media (agua y acetonitrilo) mientras que para el solvente de baja polaridad (hexano) se observó el efecto contrario.

De acuerdo con la tabla 3.9 al finalizar los 5 días se observó que las muestras con 1, 3 y 5% de sargazo se hincharon un 5.61%, 6.23% y 11.44% con agua respectivamente frente a un 4.64% de la muestra de referencia. Utilizando acetonitrilo las muestras se hincharon 5.49%, 6.46% y 7.62% conforme se incrementó el contenido de sargazo.

La presencia de partículas de sargazo originó que los valores de absorción o solvente retenido aumentaran posiblemente al carácter hidrófilo que las partículas originan en el sistema como

resultado de grupos OH que no participan en la reacción de síntesis. Estos grupos OH libres atraen moléculas polares de agua y acetonitrilo para formar puentes de hidrógeno.

Ighrammullah y cols. (2020) indicaron que una pérdida de grupos OH en moléculas de acetato de celulosa que reaccionan con el grupo diisocianato provoca que el PU híbrido formado sea más hidrófobo, ya que estos grupos están ocupados y anclados químicamente al PU. En este caso debido a la competencia entre el aceite de castor y las partículas de sargazo aquellos grupos OH libres que se ven incrementados al adicionar sargazo forman zonas de atracción física para moléculas polares.

Por otro lado se identificó que un exceso de fase PU en la relación de polímeros disminuyó ligeramente los valores de hinchamiento de las redes con solventes polares, ya que los porcentajes obtenidos son más bajos comparados a los sistemas 25/75 y 50/50. Posiblemente a la naturaleza hidrófoba del PU frente a las moléculas del agua. Sin embargo este comportamiento no origina cambios en la afinidad física entre el sargazo y el PU.

Asimismo Król y Wojturska (2006) reportaron que la creciente proporción de PU (fase gomosa) en la composición de redes poliméricas interpenetradas de PU y poliéster insaturado (fase vítrea) reduce la densidad de reticulación en la red de poliéster resultando en un menor volumen molecular disponible para las moléculas de solvente. Debido a la semejanza en el comportamiento gomoso y vítreo del PU y el PMMA los valores de hinchamiento son más bajos para este sistema. Asimismo al ser un sistema de dos fases entrelazadas y reforzado con partículas, las partículas que actúan como relleno afectaron la formación de la segunda fase sobre la primera disminuyendo el volumen molecular y disminuyendo las propiedades mecánicas.

Resultados similares fueron reportados por Porto y cols. (2022) quienes indicaron que debido a que la complejidad de las estructuras químicas de PU aumenta al incorporar componentes celulósicos, el volumen libre disminuye así como la capacidad para absorber solventes.

Aunque se espera la misma situación al adicionar sargazo para este sistema, se observó un ligero incremento de hinchamiento debido al carácter hidrófilo que las partículas sin reaccionar le brindan al sistema con solventes polares.

Esto sugiere que la presencia de sargazo dentro de este sistema disminuyó la interacción química (anclaje químico) con los grupos diisocianato y aumentó el efecto de relleno, lo cual puede deberse a dos razones. La primera es debido a la competencia entre el poliol (aceite de castor) y las

partículas siendo favorecidas las moléculas del polioli, ya que se encuentran en mayor cantidad respecto a la concentración de sargazo. Esto incrementa la viscosidad del medio y dificulta la interacción partícula-HDMI. Y la segunda razón se debe a la diferencia de fases sólida y líquida de los proveedores de grupos OH. De esta forma aunque el grado de hinchamiento es bajo el incremento de partículas ocasiona que los grupos OH libres formen enlaces secundarios reteniendo más moléculas en el sistema al incrementar su concentración.

Tabla 3.9 Porcentajes de hinchamiento de IPN's 75/25 PU/PMMA con diferentes solventes

| AGUA            |                        |            |            |            |             |
|-----------------|------------------------|------------|------------|------------|-------------|
| Muestra         | Tiempo de hinchamiento |            |            |            |             |
| PU/PMMA         | 24<br>(hr)             | 48<br>(hr) | 72<br>(hr) | 96<br>(hr) | 120<br>(hr) |
| <b>75/25-S0</b> | 3.61%                  | 3.93%      | 4.06%      | 4.29%      | 4.64%       |
| <b>75/25-S1</b> | 3.76%                  | 4.06%      | 4.71%      | 5.08%      | 5.61%       |
| <b>75/25-S3</b> | 4.25%                  | 4.86%      | 5.58%      | 5.97%      | 6.23%       |
| <b>75/25-S5</b> | 6.75%                  | 9.95%      | 10.67%     | 11.28%     | 11.44%      |
| ACETONITRILLO   |                        |            |            |            |             |
| Muestra         | Tiempo de hinchamiento |            |            |            |             |
| PU/PMMA         | 24<br>(hr)             | 48<br>(hr) | 72<br>(hr) | 96<br>(hr) | 120<br>(hr) |
| <b>75/25-S0</b> | 2.09%                  | 3.25%      | 3.69%      | 4.28%      | 4.61%       |
| <b>75/25-S1</b> | 3.38%                  | 4.16%      | 5.14%      | 5.35%      | 5.49%       |
| <b>75/25-S3</b> | 3.51%                  | 4.36%      | 5.13%      | 5.70%      | 6.46%       |
| <b>75/25-S5</b> | 4.07%                  | 5.40%      | 5.96%      | 6.60%      | 7.62%       |
| HEXANO          |                        |            |            |            |             |
| Muestra         | Tiempo de hinchamiento |            |            |            |             |
| PU/PMMA         | 24<br>(hr)             | 48<br>(hr) | 72<br>(hr) | 96<br>(hr) | 120<br>(hr) |
| <b>75/25-S0</b> | 15.02%                 | 16.03%     | 16.63%     | 17.57%     | 18.25%      |
| <b>75/25-S1</b> | 14.73%                 | 15.89%     | 16.52%     | 17.11%     | 17.22%      |
| <b>75/25-S3</b> | 13.40%                 | 13.68%     | 14.99%     | 15.64%     | 16.42%      |
| <b>75/25-S5</b> | 9.95%                  | 12.57%     | 14.78%     | 15.02%     | 15.55%      |

Resultados similares fueron obtenidos por Syed y cols. (2022) para sistemas semiinterpenetrados de PU y poliéster insaturado reforzados con alga *Spirulina Platensis*. La presencia de una dispersión homogénea de partículas que actúan como relleno es causado por la buena afinidad con la fase de PU (enlaces NH/C=O) evitando la formación de aglomeraciones, tal como se discutió en

el análisis SEM. Esto también explica el incremento en la capacidad de hinchamiento conforme aumenta la concentración del alga debido a los grupos OH libres.

Con hexano se observó que el incremento en el contenido de partículas disminuyó la capacidad de hinchamiento, ya que al final de los 5 días se obtuvieron valores de hinchamiento de 17.22%, 16.42% y 15.55% para las IPN's con 1, 3 y 5% de sargazo respectivamente.

Debido a la naturaleza apolar del solvente el hinchamiento de las redes es más bajo, posiblemente a la diferencia de polaridad entre las moléculas del solvente y las partículas de sargazo que no permiten la formación de puentes de hidrógeno. En consecuencia al incrementar las partículas estas actúan como barreras de repulsión al estar dispersas homogéneamente y evitan que las moléculas de hexano sean retenidas dentro de las redes.

Syed y cols. (2022) realizaron pruebas de hinchamiento a sistemas semiinterpenetrados de PU y poliéster insaturado reforzados con alga *Spirulina Platensis* utilizando n-hexano. A diferencia de este trabajo ellos no observaron porcentaje de hinchamiento ya que reportaron pérdida de peso debido a la reacción entre el solvente y la matriz polimérica. Esto indica la formación de un sistema con resistencia química obtenida entre el sargazo y la matriz.

Por otro lado con hexano ocurrió el efecto contrario en que el incremento de PU en la relación de polímeros aumentó la capacidad de hinchamiento de las redes, ya que los valores son un poco más altos que los sistemas 25/75 y 50/50. Lo anterior posiblemente a la naturaleza apolar de las cadenas de aceite de ricino ya que cadenas más largas entre los entrecruzamientos cuentan con mayor movilidad segmental y son más fáciles de estirar. Esta interacción con hexano le permite superar la fuerza de retracción elástica causando mayor absorción de solvente (Rodríguez y cols., 2022).

## 4 CONCLUSIONES

Aunque en esta investigación el método secuencial pasó por una serie de pruebas y modificaciones se pudo sintetizar exitosamente IPN's PU/PMMA modificadas con partículas de sargazo en el que se varió la relación de polímeros en tres niveles (25/75, 50/ 50 y 75/25) así como la concentración del alga (1%, 3% y 5%) sin tratamiento químico.

En todas las muestras preparadas se observó la ausencia de precipitación de partículas, lo cual se atribuyó a la formación de una matriz cohesiva y sin defectos estructurales significativos. Además se encontró que cambios en la relación polimérica de una fase respecto a otra modificaron la rigidez, opacidad y suavidad al tacto. Un incremento de PU originó muestras más flexibles y opacas mientras que un incremento de PMMA originó muestras más rígidas y con menor opacidad.

El análisis FTIR reveló cambios notables en la estructura química del sistema debido a la contribución del sargazo durante la formación de enlaces químicos y físicos con la fase de PU. Esta incorporación del alga se atribuyó a la disminución de la señal NH en  $3300\text{ cm}^{-1}$  así como la ausencia de señales del grupo diisocianato del HDMI (entre  $2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ ). Además, debido a un solapamiento con las señales de enlace del sargazo esta disminución se relacionó también al consumo de grupos OH, los cuales reaccionan con HDMI y participan en la síntesis de PU.

En el sistema con dominio de fase PMMA (25/75 PU/PMMA) la reacción del alga con el grupo diisocianato se observó de mayor forma el efecto de disminución debido a un exceso de partículas del alga. Como existe un dominio de sargazo respecto al polioliol se cree que es más fácil que ocurra la incorporación de sargazo sobre PU.

Por otro lado, conforme se incrementó la fase de PU el grado de disminución del enlace NH se redujo posiblemente a que comienza a haber un exceso de grupos OH libres que al no ser utilizados durante la síntesis forman puentes de hidrógeno en la matriz y en consecuencia desplazan las señales hacia números de onda más altos. Mientras que al llegar a un exceso de aceite de castor existen señales de OH en exceso atribuido a la presencia del sargazo. De igual forma se observó que la presencia de las partículas no originó reacciones indeseables en la formación de PU y PMMA, como la formación de poliurea por reacción con la humedad del sargazo.

Mediante el análisis TGA se observó que en todas las relaciones poliméricas la adición de sargazo no ocasiona afectaciones significativas conservando un comportamiento estable sobre la matriz debido a las interacciones formadas entre el alga y la fase de PU, lo cual descartó afectaciones sobre el entrecruzamiento del sistema bifásico.

En el análisis DMA se identificaron diferencias en el comportamiento de las partículas que participan en la síntesis de PU y las partículas que actúan como relleno. Al participar en la formación de enlaces uretano se limita la movilidad del PU desplazando su  $T_g$  hacia temperaturas más altas mientras que al actuar como relleno genera afectaciones del entrelazamiento en la fase aumentando la flexibilidad y desplazando la  $T_g$  hacia temperaturas más bajas. Esto permitió establecer el papel de participación y dominio del alga sobre la síntesis de PU, ya que el aceite de castor presenta un dominio en la reacción química con los grupos diisocianato. Asimismo se confirmó la alta afinidad con la fase de PU respecto al PMMA incluso al encontrarse en baja proporción.

Los resultados del análisis DSC indicaron que la fase de PU se ve afectada principalmente al adicionar sargazo en el sistema. Se confirmó que una concentración del alga respecto al aceite de castor (25/75 PU/PMMA) ocasiona que las partículas reaccionen con el HDI y formen PU híbrido. Además para las relaciones 50/50 y 75/25 PU/PMMA un alto contenido de aceite de castor limita la participación del alga en la reacción de policondensación. El anclaje químico limita la movilidad de las cadenas de la fase de PU mientras que un anclaje “físico” en la matriz genera una dispersión homogénea con cadenas colgantes libres del PU incrementando la flexibilidad.

En microscopía SEM se observó que al cambiar la relación de polímeros de PU/PMMA, se originan cambios en la morfología del sistema al incorporar partículas de sargazo. Un bajo contenido de PU generó matrices con zonas de aglomerados debido a la baja afinidad del alga con la fase PMMA y al aumento en la densidad de entrelazamientos ocasionada por su participación en la síntesis de PU. Mientras que conforme se incrementó la fase de PU se identificó la buena afinidad con la fase que ocasiona una dispersión homogénea de las partículas que actúan como relleno formando interacciones físicas.

Las pruebas de hinchamiento con solventes permitieron identificar el comportamiento polar de las fases. El PU presentó un comportamiento hidrófobo mientras que el PMMA presentó un comportamiento contrario. Sin embargo al estar en contacto con sargazo se encontró buena afinidad

química y física con PU respecto al PMMA a pesar de la naturaleza hidrófoba que lo caracteriza. De igual forma en todas las muestras se confirmó alta resistencia a la degradación química y disolución en solventes.

En cuanto al efecto de la adición de sargazo se observó que los sistemas aumentaron su carácter hidrófilo debido a la naturaleza del alga. Sin embargo debido a que los porcentajes de hinchamiento obtenidos fueron bajos estos materiales pueden ser evaluados en diversas áreas de aplicación como la industria automotriz o construcción.

De acuerdo a los resultados obtenidos esta investigación abre la oportunidad de desarrollar IPN's con propiedades mejoradas debido al potencial del sargazo como proveedor de grupos OH o como relleno en matrices con PU. Se espera que las futuras líneas de investigación sobre compuestos modificados en redes poliméricas interpenetradas conduzcan al desarrollo de materiales de amortiguamiento estructural de alto rendimiento.

## 5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abushammala, H., Mao, J. (2019). A Review of the Surface Modification of Cellulose and Nanocellulose Using Aliphatic and Aromatic Mono- and Di-Isocyanates. *Molecules*, 24(15), 2782.

Ali, U., Karim, K. J. Bt. A., Buang, N. A. (2015). A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews*, 55(4), 678–705.

Ali, I., Bahadar, A. (2017). Red Sea seaweed (*Sargassum* spp.) pirolisis and its devolatilization kinetics. *Algal Research* 21, 89-97.

Alizadeh, N., Barde, M., Minkler, M., Celestine, A.-D., Agrawal, V., Beckingham, B., Auad, M.L. (2021). High-fracture-toughness acrylic–polyurethane-based graft-interpenetrating polymer networks for transparent applications. *Polym Int*, 70, 636-647.

Ao Zhu, Lucheng Shi, Haoran Shi, Jun Qian, Yifeng Shi. (2024) Role of the soft and hard segments structure in modifying the performance of acrylic adhesives modified by polyurethane macromonomers. *ACS Omega*, 9(30), 32735-32744.

Asefnejad, A., Khorasani, M. T., Behnamghader, A., Farsadzadeh, B., Bonakdar, S. (2011). Manufacturing of biodegradable polyurethane scaffolds based on polycaprolactone using a phase separation method: physical properties and in vitro assay. *International journal of nanomedicine*, 6, 2375–2384.

Bauta, J., Vaca-Medina, G., Delgado Raynaud, C., Simon, V., Vandenbossche, V., & Rouilly, A. (2024). Development of a Binderless Particleboard from Brown Seaweed *Sargassum* spp. *Materials*, 17(3), 539.

Beebe, J. M., Ahn, D., Eldred, D. V., Fielitz, A. J., Heyl, T. R., Lee, M., Mangold, S., Pearce, E. Z., Reinhardt, C. W., Roggenbuck, C., Scherzer, J. M., Shull, K. R., Silvaroli, A. J., Tan, Y. J., & Wang, M. (2022). Photocured Simultaneous and Sequential PDMS/PMMA Interpenetrating Polymer Networks. *Macromolecules*, 55(13), 5826-5839.

Bird, S.A., Clary, D., Jajam, K.C., Tippur, H.V., Auad, M.L. (2013), Synthesis and characterization of high performance, transparent interpenetrating polymer networks with polyurethane and poly(methyl methacrylate). *Polymer Engineering and Science*, 53: 716-723.

Boudraa,K., Bouchaour,T., Maschke,U. (2019). Thermal analysis of interpenetrating polymer networks through molecular dynamics simulations: a comparison with experiments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 140 (4), 1845-1857.

Carraher, C.E. (2011). Carraher’s Polymer Chemistry. (pp.95-189) U.S, Taylor & Francis Group Editorial.

- Chauhan, M., Gupta, M., Singh, B., Singh, A., & Gupta, V. (2014). Effect of functionalized lignin on the properties of lignin–isocyanate prepolymer blends and composites. *European Polymer Journal*, 52, 32–43.
- Chen, Q., Tian, X., Fan, J., Tong, H., Ao, Q., & Wang, X. (2020). An Interpenetrating Alginate/Gelatin Network for Three-Dimensional (3D) Cell Cultures and Organ Bioprinting. *Molecules*, 25(3), 756. <https://doi.org/10.3390/molecules25030756>
- Cristea M, Ibanescu S, Cascaval CN, Rosu D. (2009). Dynamic Mechanical Analysis of Polyurethane-Epoxy Interpenetrating Polymer Networks. *High Performance Polymers*. 21(5):608-623. <http://doi.org/10.1177/0954008309339940>
- De Souza,F., Kahol,P.K., Gupta, R.K. (2021). Introduction to Polyurethane Chemistry. *Polyurethane Chemistry: Renewable Polyols and Isocyanates*, 380, 1-24.
- Doh H, Whiteside WS. (2020). Isolation of cellulose nanocrystals from brown seaweed, *Sargassum fluitans*, for development of alginate nanocomposite film. *Polymer Crystallization*. 3:e10133.
- Escobar-Medina, F. J., Rivera-Armenta, J. L., Hernández-Zamora, G., Salazar-Cruz, B. A., Zapién-Castillo, S., Flores-Hernández, C. G. (2021). Sargassum-Modified Asphalt: Effect of Particle Size on Its Physicochemical, Rheological, and Morphological Properties. *Sustainability*, 13(21), 11734.
- Fourest, E., Volesky, B. (1996). Contribution of Sulfonate Groups and Alginate to Heavy Metal Biosorption by the Dry Biomass of *Sargassum fluitans*. *Environmental Science & Technology*. 30(1). 277–282.
- García-Castañeda, J.L., Salazar-Cruz, B.A., Hernández-Zamora, G., Rivera-Armenta, J.L., Flores-Hernández, C.G., Espindola-Flores, A.C. (2022). Obtaining and characterization of a composite material with SBS and sargassum particles. *MRS Advances* 7, 987–990
- Getya, D., Gitsov, I. (2022). Reactive Cellulomers—A Novel Approach to Improved Cellulose/Polymer Composites. *Polymers*, 14(9), 1670.
- Getya, D., Gitsov, I. (2023). Synthesis and Applications of Hybrid Polymer Networks Based on Renewable Natural Macromolecules. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 28(16), 6030.
- Głowińska, E., Kasprzyk, P., & Datta, J. (2021). Segmented bio-based polyurethane composites containing powdered cellulose obtained from novel bio-based diisocyanate mixtures. *Wood Science and Technology*, 55(6), 1673–1691. <https://doi.org/10.1007/s00226-021-01331-4>
- Godínez-Ortega, J. L., Cuatlán-Cortés, J. V., López-Bautista, J. M., Van Tussenbroek, B. I. (2021). A natural history of floating *Sargassum* species (Sargasso) from Mexico. *Natural history and ecology of Mexico and Central America*, 59-94.
- Gómez, M.A., Rivera, J.L. & Robledo, J.G. (2008). Tesis de doctorado. Síntesis de redes poliméricas interpenetradas de poliuretano modificado con aceite de ricino con poliácido acrílico (PAA) y derivados de celulosa. Tesis de maestría. Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

- González, D., Castañeda, A., Esparza, S., López, L., Sáenz-Galindo, A. (2021). Poli(metacrilato de metilo): un termoplástico biocompatible. Diversas aplicaciones. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 22(3).
- Goseki, R., Ishizone, T. (2014). Poly(methyl methacrylate) (PMMA). *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, 1–11.
- Gupta, R.K., Kahol, P. (2021). Polyurethane Chemistry: Renewable Polyols and Isocyanates. *ACS symposium series*. 1380(13). Chapter 1. 1-24.
- Hamdalla, T. A., Hanafy, T. A., Seleim, S. M. (2019). Effect of rare earth elements on the structural and optical properties of PMMA for possible uses in polymer optical communications. *Phase Transitions*, 92(6), 603–613.
- Hernández, F. (2014). Teis de maestría. Obtención de biogás a partir de algas del tipo *Sargassum* de la playa Miramar de Cd. Madero Tamaulipas. Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C-UUTT.
- Iqhrammullah, M., Marlina, M., Khalil, H. P. S. A., Kurniawan, K. H., Suyanto, H., Hedwig, R., Karnadi, I., Olaiya, N. G., Abdullah, C. K., & Abdulmadjid, S. N. (2020). Characterization and Performance Evaluation of Cellulose Acetate–Polyurethane Film for Lead II Ion Removal. *Polymers*, 12(6), 1317. <https://doi.org/10.3390/polym12061317>
- Inamdar, A., Cherukattu, J., Anand, A., Kandasubramanian, B. (2018). Thermoplastic-Toughened High-Temperature Cyanate Esters and Their Application in Advanced Composites. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 57(13). 4479–4504
- Jadhav, S. A., Rane, A. V., Kanny, K., Mulge, S. S., Abitha, V. K., Thomas, S. (2017). Application of Blends and Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks. *Polyurethane*. *Polymers*, 359–375.
- Jeevananda, T., Siddaramaiah. (2003). Synthesis and characterization of polyaniline filled PU/PMMA interpenetrating polymer networks. *European Polymer Journal*, 39(3), 569–578.
- John, J., Klepac, D., Kurek, M., Ščetar, M., Galić, K., Valić, S., Thomas, S., & Pius, A. (2023). Phase Behavior of NR/PMMA Semi-IPNs and Development of Porous Structures. *Polymers*, 15(6), 1353.
- Jonjaroen, V., Ummartyotin, S., Chittapun, S. (2020). Algal Cellulose as a reinforcement in rigid polyurethane foam. *Algal Research*. 51(5).
- Ju, S., Lee, A., Shin, Y., Jang, H., Yi, J.-W., Oh, Y., Jo, N.-J., & Park, T. (2023). Preventing the Collapse Behavior of Polyurethane Foams with the Addition of Cellulose Nanofiber. *Polymers*, 15(6)
- Karak, N. (2012). Fundamentals of polymers. *Vegetable Oil-Based Polymers*., Primera edición. 1–30.

Klempner, D. (1978). Interpenetrating Polymer Networks. *Angewandte Chemie International*, 17(2), 97–106.

Kong, X., Zhao, L., Curtis, J. M. (2016). Polyurethane nanocomposites incorporating biobased polyols and reinforced with a low fraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 152, 487-495.

Król, P. and Wojturska, J. (2006), The swelling behavior of interpenetrating polymer networks composed of polyurethane and unsaturated polyester. *J. Appl. Polym. Sci.*, 101: 3511-3519.

Kwak, M., Herrmann, A. (2010), Nucleic Acid/Organic Polymer Hybrid Materials: Synthesis, Superstructures, and Applications. *Angewandte Chemie International Edition*, 49: 8574-8587.

Kwon, Y.-R., Kim, H.-C., Kim, J.-S., So, J.-H., Chang, Y.-W., & Kim, D.-H. (2022). Enhanced Mechanical and Thermal Properties of Chain-Extended Waterborne Polyurethane Coatings with Cellulose Acetate Butyrate. *Polymers*, 14(19), 4062.

Leszczyńska, M., Malewska, E., Ryszkowska, J., Kurańska, M., Gloc, M., Leszczyński, M. K., & Prociak, A. (2021). Vegetable Fillers and Rapeseed Oil-Based Polyol as Natural Raw Materials for the Production of Rigid Polyurethane Foams. *Materials*, 14(7), 1772.

Liu C., Ding J., Zhou L., Chen S. (2006). Mechanical properties, water-swelling behavior, and morphology of water-swelling rubber prepared using crosslinked sodium polyacrylate. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(2). 1489–1496.

López-Sosa, L. B., Alvarado-Flores, J. J., Corral-Huacuz, J. C., Aguilera-Mandujano, A., Rodríguez-Martínez, R. E., Guevara-Martínez, S. J., Alcaraz-Vera, J. V., Rutiaga-Quiñones, J. G., Zárate-Medina, J., Ávalos-Rodríguez, M. L., Morales-Máximo, M. (2020). A Prospective Study of the Exploitation of Pelagic *Sargassum* spp. as a Solid Biofuel Energy Source. *Applied Sciences*, 10(23), 8706.

Lučić Škorić, M., Milosavljević, N., Radetić, M., Šaponjić, Z., Radoičić, M., Kalagasidis Krušić, M. (2015), Synthesis and characterization of interpenetrating polymer network based on sodium alginate and methacrylic acid and potential application for immobilization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Polym Eng Sci*, 55: 2511-2518. <https://doi.org/10.1002/pen.24141>

Mandal, A. y Chakrabarty, D. (2017). Synthesis and characterization of nanocellulose reinforced full-interpenetrating polymer network based on poly(vinyl alcohol) and polyacrylamide (both crosslinked) composite films. *Polym. Compos.*, 38: 1720-1731.

Marinovic, S., Popovic, I., Dunjic, B., Tasic, S., Bozic, B., Jovanovic, D. (2010). The influence of different components on interpenetrating polymer network's (IPN's) characteristics as automotive top coats. *Progress in Organic Coatings*, 68(4), 293–298.

Michel G, Tonon T, Scornet D, Cock JM, Kloareg B (2010) Central and storage carbon metabolism of the brown alga *Ectocarpus siliculosus*: Insights into the origin and evolution of storage carbohydrates in eukaryotes. *New Phytol* 188:67–81

Minnath, M., Purushothaman, E. (2017). Blends and interpenetrating polymer networks based on polyurethane polymers with natural and synthetic rubbers. *Polyurethane polymers*, 47(4), 17-44.

Monaghan, S., & Pethrick, R. A. (2012). Solvent Effects in Polyurethane Cure: A Model Study. *Macromolecules*. 45(9). 3928–3938.

Mora-Murillo, L., Orozco, F., Vega-Baudrit, J., González-Paz, R. (2017). Thermal-Mechanical Characterization of Polyurethane Rigid Foams: Effect of Modifying Bio-Polyol Content in Isocyanate Prepolymers. *Journal of Renewable Materials*. 5.

Moradi, G., Nassiri, P. Ershad-Langroudi, A., Monazzam, M.R. (2018). Preparation of sound absorption material based on interpenetrating polymer network (PU/PMMA IPN). *Health Scope*. 8(2).

Moradi, G.R., Monazzam, M.R., Ershad-Langroudi, A., Parsimehr, H., Keshavarz, S.T. (2020). Organoclay nanoparticles interaction in PU:PMMA IPN foams: Relationship between the cellular structure and damping-acoustical properties. *Applied Acoustics*, 164, 107295.

Muñoz-Bautista, A.N. (2013). Composición taxonómica y abundancia de la macrofauna asociada a Sargassum (phaeophyceae: fucales) flotante en el Sistema Arrecifal Veracruzano, suroeste del Golfo de México. (Tesis de maestría). Universidad Veracruzana. Boca del Río, Veracruz, México.

Nurman, S., Saiful, S., Ginting, B., Rahmi, R., Marlina, M., & Wibisono, Y. (2021). Synthesis of Polyurethane Membranes Derived from Red Seaweed Biomass for Ammonia Filtration. *Membranes*, 11(9), 668.

Odziomek, M., Bahri, M., Boissiere, C., Sanchez, C., Lassalle, B., Zitolo, A., Ersen, O., Nowak, S., Tard, C., Giraud, M., Faustini, M., Peron, J. (2020). Aerosol synthesis of thermally stable porous noble metals and alloys by using bi-functional templates. *Materials Horizons*. 7. 541-550.

Oliveira, F., Roesler, D., Bassanesi, V., Camargo, M. (2004). Study of castor oil polyurethane - poly(methyl methacrylate) semi-interpenetrating polymer network (SIPN) reaction parameters using a 2<sup>3</sup> factorial experimental design. *Mat. Res.* 7(4). <https://doi.org/10.1590/S1516-14392004000400006>

Orabi, A.H., Abdelhamid, A.E.S., Salem, H.M. (2020). New adsorptive composite membrane from recycled acrylic fibers and *Sargassum dentifolium* marine algae for uranium and thorium removal from liquid waste solution. *J Radioanal Nucl Chem* **326**, 1233–124. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07403-2>

Ortega-Flores, P. A., Serviere-Zaragoza, E., De Anda-Montañez, J.A., Robledo, D., Freile-Pelegrín, Y., Méndez-Rodríguez, L.C. (2022). Trace elements in pelagic Sargassum species in the Mexican Caribbean: identification of key variables affecting arsenic accumulation in *S. fluitans*. *Science of Total Environment*, 806.

Pabunruang, Thanida. (2017). Damping Characteristics of Unfilled- and Filled-polyurethane/poly(ethyl Methacrylate) Simultaneous Interpenetrating Polymer Networks. figshare. <https://hdl.handle.net/2134/26853>

Paraguay-Delgado, F., Carreño-Gallardo, C., Estrada-Guel, I., Zabala-Arceo, A., Martínez-Rodríguez, H. A., Lardizábal-Gutierrez, D. (2020). Pelagic *Sargassum* spp. capture CO<sub>2</sub> and produce calcite. *Environmental Science and Pollution Research*.

Paredes-Camacho, R. M., González-Morales, S., González-Fuentes, J. A., Rodríguez-Jasso, R. M., Benavides-Mendoza, A., Charles-Rodríguez, A. V., Robledo-Olivo, A. (2023). Characterization of *Sargassum* spp. from the Mexican Caribbean and Its Valorization through Fermentation Process. *Processes*, 11(3), 685.

Peniche-Pavía, H.A., Tzuc-Naveda, J.D., Rosado-Espinosa, L.A., Collí-Dulá, R.C. (2024). FTIR-ATR chemometric analysis on pelagic *Sargassum* reveals chemical composition changes induced by cold sample transportation and sunlight radiation. *Journal of Applied Phycology* 36, 1391-1405.

Petrovic, Z. (2008). Polyurethanes from Vegetable Oils. *Polymer Reviews*, Vol 48, p. 109–155. <https://doi.org/10.1080/15583720701834224>.

Porto, D.S., Cassales, A., Ciol, H., Inada, N.M., Frollini, E. (2022). Cellulose as a polyol in the synthesis of bio-based polyurethanes with simultaneous film formation. *Cellulose* 29, 6301–6322 (2022).

Rabemanolontsoa, H., Saka, S. (2013). Comparative study on chemical composition of various biomass species. *RSC Adv.* 3(12). 3946–3956.

Raheem, Dina & Nahi, Zainab. (2020). Polymethyl Methacrylate-Collagen-Magnesium Hydroxyapatite Bone Cement Preparation for Orthopedic Application. *Zhongguo Shengwu Yixue Gongcheng Xuebao/Chinese Journal of Biomedical Engineering*.

Reyes Piña, E. H., Juárez Méndez, M. E., Palma Ramírez, D., López Benítez, A., Neri Espinoza, K. A., Cayetano Castro, N. (2025). Approach to the Performance of Polymers Designed Based on Poly(methyl methacrylate) (PMMA)/poly(urethane) (PU) with Recycled Cellulose Nanoparticles from Cold Drink Cups. *Polymers*, 17(9), 1141.

Rodríguez, M., Canosa, G., Alfieri, P., & Amalvy, J. (2022). Síntesis y Caracterización de poliuretanos a base de aceite de ricino para la protección de maderas. *AJEA (Actas De Jornadas Y Eventos Académicos De UTN)*, (15). <https://doi.org/10.33414/ajea.1054.2022>

Ross, A. B., Jones, J. M., Kubacki, M. L., Bridgeman, T. (2008). Classification of macroalgae as fuel and its thermochemical behaviour. *Bioresource technology*, 99(14), 6494-6504.

Sabbatella, R. J., Abraham, G., Aldana, A.A. (2020) Fabricación de matrices nanofibras basadas en gelatina para cultivo celular. Universidad Nacional de Mar del Plata. Facultad de Ingeniería. Proyecto final para obtener el grado de Ingeniero en Materiales. <https://rinfi.fi.mdp.edu.ar/bitstream/handle/123456789/474/RJSabbatella-TFG-IM-2020.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Sánchez-López, M., González, B., Redondo, M (2014). Preparación y caracterización de materiales compuestos en forma de films de PMMA relleno con partículas submicrométricas de Titanato de Bario. Proyecto de fin de carrera. Universidad Carlos III Madrid.

Sansul, S., Yousif, E., Zainulabdeen, K. (2023). A review study of the structure, properties and general application of poly(methyl methacrylate). *Characterization and Application of Nanomaterials*, 6(1), 2537.

Saucedo-Rivalcoba, V., Martínez-Hernández, A.L., Martínez-Barrera, G. *et al.* (Chicken feathers keratin)/polyurethane membranes. *Appl. Phys. A* **104**, 219–228 (2011). <https://doi.org/10.1007/s00339-010-6111-4>

Shabbir, A, Khan, M. M, Sadiq, Y, Jaleel, H, Ahmad, B, Uddin, M (2017). Regulation of functional activities and essential oil production in *Vetiveria zizanioides* L. Nash after  $\dot{\Gamma}^3$ -irradiated sodium alginate elicitation. *Turkish Journal of Biology* 41 (4): 661-672.

Shen P, Gu Y, Zhang C, Sun C, Qin L, Yu C, Qi H (2021) Metabolomic approach for characterization of polyphenolic compounds in *Laminaria japonica*, *Undaria pinnatifida*, *Sargassum fusiforme* and *Ascophyllum nodosum*. *Foods* 10:192

Shirke, A., Dholakiya, B., Kuperkar, K. (2015). Novel applications of castor oil based polyurethanes: a short review. *Polymer Science Series B*. 57, 292–297.

Singh, P., Kaushik, A., Gupta, P. (2006). Characterization of Short Glass Fiber–Reinforced Castor Oil–Based Polyurethane Polystyrene Interpenetrating Networks. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 55(5), 359–372.

Soto, Diana, Oliva, Haydée. (2012). Métodos para preparar hidrogeles químicos y físicos basados en almidón: Una revisión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 32(2), 154-175. Recuperado en 14 de diciembre de 2024, de [http://homolog-ve.scielo.org/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0255-69522012000200002&lng=es&tlng=es](http://homolog-ve.scielo.org/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0255-69522012000200002&lng=es&tlng=es).

Sperling, L.H. (1981). Interpenetrating polymer networks and related materials. Primera edición. *Division of Plenum Publishing Corporation*. 1-5.

Sperling, L. H., y Hu, R. (2003). Interpenetrating Polymer Networks. *Polymer Blends Handbook*, 417–447.

Syed, M.A., Al-Shukaili, Z.S., Shaik, F., Mohammed, N. (2022). Development and Characterization Algae Based Semi-interpenetrating Polymer Network Composite. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 47(3). 5661–5669.

Tavares LB, Boas CV, Schleder GR, Nacas AM, Rosa DS, Santos DJ. (2016). Bio-based polyurethane prepared from Kraft lignin and modified castor oil. *Express Polym Lett*. 10(11):927–940.

Tenorio-Alfonso, A., Sánchez, M. C., & Franco, J. M. (2017). Preparation, Characterization and Mechanical Properties of Bio-Based Polyurethane Adhesives from Isocyanate-Functionalized Cellulose Acetate and Castor Oil for Bonding Wood. *Polymers*, 9(4), 132.

Tiwari, P., Bhardwaj, S., Singh, S., Maji, P.K. (2024). Facile fabrication of polyurethane/poly(methyl methacrylate) semi-interpenetrating networks for enhanced mechanical and thermal properties. *Polymers for advanced technologies*, 35(8).

Valandro, S., Lombardo, P., Lima Poli, A., Jr, M., Neumann, M., Schmitt Cavalheiro, C. (2013). Thermal Properties of Poly (Methyl Methacrylate)/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Obtained by in situ Photopolymerization. *Materials Research*. 17.

Wang, C., Zhang, Y., Li, J., Yang, Z., Wang, Q., Wang, T., Zhang, X. (2019). Shape memory properties of interpenetrating polymer networks (IPNs) based on hyperbranched polyurethane (HBPU). *European Polymer Journal*, 109393.

Wang, M., Ch. Hu, B. B. Barnes, G. Mitchum, B. La pointe y J. P. Montoya (2019), “The great Atlantic Sargassum belt”. *Science*. 365. 83-87

Wang, W.,Liang, T., Zhang, B., Bai, H., Ma, P., Dong, W. (2018). Green Functionalization of Cellulose Nanocrystals for Application in Reinforced Poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposites. *Carbohydr. Polym.* 202, 591–599

Yau-Wong, W. S., Tricoli, A., Russell-Nisbet, D., Stachurski, Z. (2019). Interpenetrating Polymer Networks (U.S Patent No. US20190169464A1) Google Patents. <https://patents.google.com/patent/US20190169464A1/en#citedBy>

Zafar, K., Zia, K. M., Alzhrani, R. M., Almalki, A. H., & Alshehri, S. (2022). Biocompatibility and Hemolytic Activity Studies of Synthesized Alginate-Based Polyurethanes. *Polymers*, 14(10), 2091.

Zhang, C., Xia, Y., Chen, R., Huh, S., Johnston, P. A., Kessler, M. R. (2013). Soy-castor oil based polyols prepared using a solvent-free and catalyst-free method and polyurethanes therefrom. *Green Chemistry*, 15(6), 1477.

Zhang, Y., Li, W., Wu, R., Wang, W. (2017). PU/PMMA composites synthesized by reaction-induced phase separation: A general approach to achieve a shape memory effect. *Royal Society of Chemistry Advances*. 7. 33701-33707.

Zenoozi, S., Mohamad, G., Rafiee,M. (2020). Synthesis and characterization of biocompatible semi-interpenetrating polymer networks based on polyurethane and cross linked (acrylic acid). *European Polymer Journal*. 140(10).