Regresa al Indice

Síntesis y Caracterización de Copolímeros del tipo poli(éter-ester) que contienen poli(tereftalato de etilo)

B. García Gaitán[(a)], M. del P. Pérez-González[(a)], M. C. Zárate Acevedo[(a)], A. Martínez-Richa[(b)], G. Luna-Bárcenas[(c)] y S. M. Nuño Donlucas[(a)*]
[(a)]Dpto. de Ingeniería Química. CUCEI. Universidad de Guadalajara
[(b)]Facultad de Química, Universidad de Guanajuato
[(c)]CINVESTAV, Unidad Querétaro
*Blvd. Marcelino García Barragán # 1451, 44430, Guadalajara, Jal.
Tel: (33) 36 50 34 01. Fax: (33) 36 19 40 28. E-mail: gigio@cencar.udg.mx

INTRODUCCIÓN

Los elastómeros termoplásticos (TPE´s) son polímeros que muestran comportamiento elástico a temperatura ambiente y a temperaturas elevadas pueden ser procesados por fusión. Los TPE´s usualmente son copolímeros multibloque o segmentados, los cuales se caracterizan por una estructura aleatoria de segmentos suaves y rígidos en la cadena principal. Los segmentos rígidos son generalmente un poliéster (TPE-E), un poliuretano (TPE-U) o una poliamida (PTE-A), mientras que los segmentos suaves son un poliéter u otro poliéster. (1-3)

Los copolímeros segmentados son sintetizados generalmente mediante la combinación aleatoria de segmentos o bloques de dos diferentes homopolímeros, los cuales se orientan a lo largo de la cadena principal del copolímeero. Una de las formas en que se pueden sintetizar es por reacciones de transesterificación (para poliésteres) o por la acción de moléculas "enlazantes" como el 2-4 diisocianato de tolueno. (4)

En este trabajo se presenta la síntesis de dos series de copolímeros poli(éter-ester). La primera obtenida con segmentos de 2,6 dimetil-1,4-óxido de fenileno (PO) y de tereftalato de etilo (ET); y la segunda con segmentos de etilén glicol (EG) y de ET. Para la caracterización química de los copolímeros se usaron las espectroscopias infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y de resonancia magnética nuclear (RMN). Además, la caracterización se enriqueció con datos obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC), cromatografía de permeación en gel (GPC) y viscosimetría. Las composiciones de los copolímeros fueron determinadas por RMN de H-1.

SECCIÓN EXPERIMENTAL

Los copolímeros de PO-ET y EG-ET fueron sintetizados con un proceso de dos etapas. En la primera, cantidades específicas de poli(2,6 dimetil-1,4-óxido de fenileno) (PPO) o de poli(etilén glicol) (PEG) fueron disueltas en cloroformo y sometidas a una reacción de "end-capping" con 2-4 diisocianato de tolueno (TDI) (previamente disuelto en cloroformo) en un reactor con burbujeo de nitrógeno. La reacción se desarrolló por un período de 2 horas en un baño a una temperatura constante (0 – 4 ºC). El producto de esta reacción (en donde reaccionan los grupos isocianato (NCO) del TDI con los hidroxilos del PPO o del PEG) se denominó "prepolímero". En la segunda etapa se disolvieron

oligómeros de PET en cloroformo y se añadieron a los prepolímeros. Entonces se desarrolló una segunda reacción a 60 ºC burbujeando nitrógeno durante dos horas. Los oligómeros de PET fueron previamente obtenidos por un proceso de depolimerización a partir de PET de reuso industrial usando dietilén glicol como solvente a 220 ºC durante 4 hrs. bajo atmósfera de nitrógeno. En la tabla 1 se muestra las formulaciones molares de los copolímeros sintetizados.

Tabla 1. Relaciones molares de los copolímeros sintetizados.

Prepolímero precursor	**Copolímero**	**mmol de grupos terminales (OCN) en el prepolímero**	**mmol de grupos terminales (OH) oligomeros de PET**
Prepolímero PO 1	PO-ET 1	0.6	1.2
Prepolímero PO 2	PO-ET 2	1.2	2.4
	PO-ET 3	1.2	3.6
Prepolímero PO 1	PO-ET 4	0.6	3.6
Prepolímero EG 1	EG-ET 1	4	8
Prepolímero EG 2	EG-ET 2	8	16
	EG-ET 3	8	24
Prepolímero EG 1	EG-ET 4	4	24

El análisis por FTIR se realizó en un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum One, usando ventanas de NaCl y soluciones poliméricas de muestras de EG-ET y PO-ET en cloroformo. Las mediciones de resonancia magnético nuclear se realizaron a temperatura ambiente en un espectrofotómetro Varian modelo Unity Plus 300. Las muestras fueron previamente disueltas en $CDCL_3$ y con los resultados obtenidos se calcularon las composiciones de los copolímeros. El análisis por DSC se realizó en un calorímetro Mettler-Toledo modelo 822e, el cual fue previamente calibrado con indio. Se hicieron barridos dinámicos y se reportan los resultados del segundo barrido. Mediciones de GPC para determinar la masa molar de los oligómeros de PET y de los copolímeros EG-ET fueron realizadas en un equipo de Waters modelo 1525 a 40 ºC previa calibración con poliestireno. Las masas molares del PPO puro y de los PO-ETs se determinaron por viscosimetría a 25 ºC usando cloroformo como disolvente y la ecuación de Mark-Houwink.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra el espectro infrarrojo del EG-ET 1. Contribuciones espectrales del PET y del PEG coexisten en este espectro. Así una intensa señal se resuelve en 1726 cm^{-1} por vibraciones de los grupos carbonilo del PET y el TDI. En 1274 cm^{-1} se resuelve la vibración de estiramiento asimétrica del grupo éster. Un doblete aparece en 1119 cm^{-1} y 1102 cm^{-1} por la vibración de estiramiento del grupo C-O-C incluido en el PET y el PEG. La banda en 2875 cm^{-1} con un hombro en 2945 cm^{-1} esta asociado a vibraciones de grupos metileno. De manera similar la banda en 731 cm^{-1} es causada por vibraciones donde participan varios grupos metilenos. Destaca la banda en 1538 cm^{-1} debidas a

Regresa al Indice

vibraciones de flexión del grupo N-H. Esta banda revela la formación de grupos uretano, producto de la reacción entre los grupos isocianato del TDI y los hidroxilo del PPO y del PET. A mayores frecuencias, una ancha banda aparece en 3455 cm^{-1} y un hombro bien resuelto se aprecia en 3360 cm^{-1}. Estas contribuciones espectrales se deben a vibraciones de grupos hidroxilo y amina. Finalmente, una débil banda aparece en 3067 cm^{-1}. Esta banda es característica del estiramiento del grupo N-H incluido en un grupo amida del tipo R_1-CO-NH-R_2 conNH en posición trans. Esta banda da una idea de la estereoquímica producida por la reacción de los grupos NCO y OH.

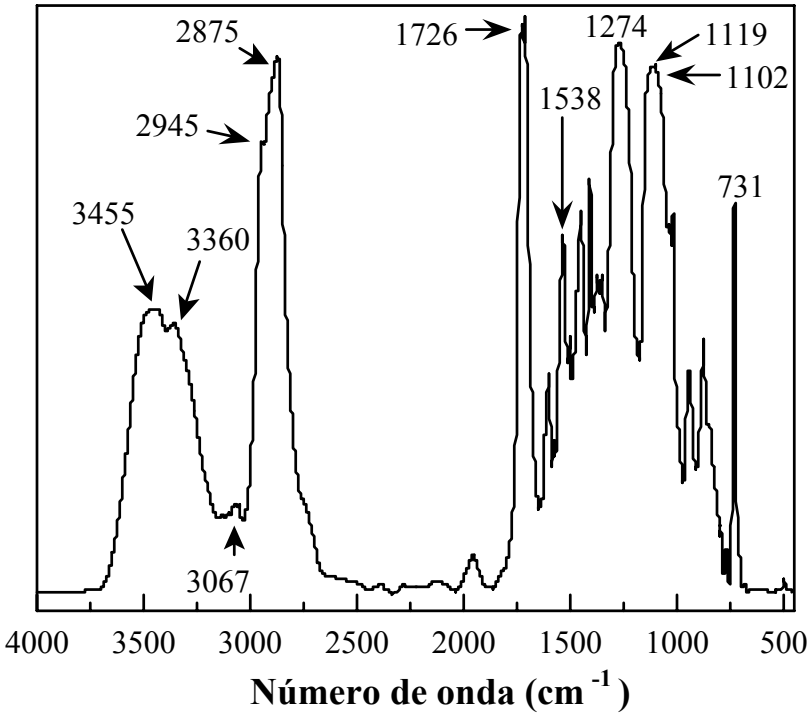

Figura 1. Espectro infrarrojo del EG-ET 1.

Un espectro similar (no mostrado aquí), donde hay coexistencia de bandas del PET y del PPO fue obtenido para los copolímeros PO-ET.

Los termogramas de todos los copolímeros EG-ET y PO-ET muestran una sólo temperatura de transición vítrea. Esto sugiere que el grado de homogeneidad para ambos copolímeros esta al menos en el orden de micras, ya que la DSC tiene una resolución cercana a 10^{-6} m.

Las composiciones, el rendimiento de las reacciones de preparación y la masa molar de los copolímeros fueron determinadas por RMN, recristalización y GPC o viscosimetría respectivamente. Para los PO-ET el rendimiento fue calculado después de una recristalización de soluciones poliméricas en donde el solvente era cloroformo y la precipitación se realizó con metanol. Mientras que para los EG-ET se usó el par de solventes cloroformo/éter de petróleo. Así para el EG-ET 1 la composición fue 73.2 % mol EG y 26.8 % mol ET, el rendimiento fue del 90 % y M_w = 18,900 g/mol. Para el EG-ET 2 el rendimiento alcanzado fue del 84 %, la composición fue 61.2 % mol EG y 38.8 % mol

Regresa al Indice

ET, mientras que M_w = 12,700 g/mol. Para el EG-ET 3, M_w = 12,400 g/mol, el rendimiento fue del 85 % y la composición era 51.2 % mol EG y 48.8 % mol ET. Finalmente para el EG-ET 4 la composición fue 50.3 % mol EG y 49.7 % mol ET, el rendimiento fue del 96 % y M_w = 11,600 g/mol. En todos estos copolímeros el índice de polidispersidad fue cercano a 1. Resultados diferentes fueron obtenidos para los PO-ET. Para el PO-ET 1 la composición fue 95.0 % mol PO y 5.0 % mol ET, el rendimiento fue del 89 % y M_v = 53,750 g/mol. Para el PO-ET 2 la composición fue 90.0 % mol PO y 10.0 mol ET, el rendimiento fue del 82 % y M_v = 58,050 g/mol. Para el PO-ET 3 la composición fue 85.2 % mol PO y 14.8 % mol ET, el rendimiento fue del 74 % y M_v = 54,900 g/mol. Finalmente para el PO-ET 4 la composición fue 84.0 % mol PO y 16 % mol ET, el rendimiento fue del 73 % y M_v = 51,250 g/mol. Es peso molecular promedio viscoso (M_v) del PPO puro también determinado por viscosimetría y resultó de 44,350 g/mol.

CONCLUSIONES

Se sintetizaron dos series de copolímeros segmentados (EG-ET y PO-ET) en procesos de dos etapas. Para ambas series se usó 2,4 diisocianato de tolueno como molécula enlazante. Análisis por espectroscopia de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear confirman la síntesis de los copolímeros. Conforme se añadieron mas oligómeros de PET en la segunda etapa los copolímeros de EG-ET y PO-ET se enriquecieron mas en ET. Sin importar la formulación usada los copolímeros sintetizados exhibieron sólo una temperatura de transición vítrea

REFERENCIAS

1.- Holden G., Legge N. R., Quirk R., Schroeder H. E., “Thermoplastic Elastomers”, 2ª edición, Hanser: Munich (1996).

2.- Grandy B. P., Cooper S. L., “Science and Technology of Rubber”, Mark J. E., Erman B., Eirich F. R. (editores). Academic Press: San Diego (1978).

3.- Niesten M. C. E. J., “Polyether Based Segmented Copolymers with Uniform Aramid Units”. Tesis Doctoral, Universidad de Twente, Enschede (2000).

4.- García-Gaitán B., Pérez-González M. del P., Martínez-Richa A., Luna Bárcenas-G. y Nuño Donlucas S. M. Aceptado en *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem*. (Mayo 2004).

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACyT por el apoyo concedido a través del proyecto 39805-Y.