

MEZCLAS DE POLI(TEREFTALATO DE ETILO)/POLIESTIRENO COMPATIBILIZADAS CON POLI(2,6 DIMETIL-1,4 ÓXIDO DE FENILENO)-POLI(TEREFTALATO DE ETILO)

B. García-Gaitán¹, M. C. Zárate-Acevedo², A. Martínez-Richa³, G. Luna-Bárcenas⁴ y
S. M. Nuño-Donlucas^{2*}

¹Instituto Tecnológico de Toluca, bgarciag@ittoluca.edu.mx, Toluca, México

^{2*}Departamento de Ingeniería Química, gigio@cencar.udg.mx, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Boul. M. García Barragán #1451, C. P. 44430, Guadalajara Jalisco, México.

³Facultad de Química, Universidad de Guanajuato, Noria alta s/n, Guanajuato, Gto. 36050, México.

⁴Laboratorio de Investigación en Materiales, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico (CINVESTAV), Unidad Querétaro, México.

Abstract- En este trabajo se sintetizó y caracterizó una serie de copolímeros segmentados de poli(2,6 dimetil-1,4 óxido de fenileno) y poli(tereftalato de etilo) (PPO-PET). La síntesis se realizó en dos etapas por polimerización en solución. En la primera, el poli(2,6 dimetil-1,4 óxido de fenileno) se hizo reaccionar con 2,4 diisocianato de tolueno (TDI) para obtener un “precopolímero”. En la segunda, el “precopolímero” se hizo reaccionar con poli(tereftalato de etilo) para obtener el copolímero segmentado de PPO-PET. Un análisis por espectroscopia FT-IR reveló **coexistencia** de contribuciones espectrales propias del PPO, el TDI y del PET en el PPO-PET. La composición de los PPO-PET se calculó por espectroscopia de ¹H-NMR. Un análisis por DSC revela que independientemente de su composición, los copolímeros tienen una sola temperatura de transición vítrea. La masa molar de los PPO-PET se determinó **por** viscosimetría. El copolímero y el “precopolímero” se utilizaron para compatibilizar mezclas inmiscibles de poli(tereftalato de etilo)/poliestireno (PET/PS). Estas mezclas se prepararon con PET virgen y PET ligeramente hidrolizado. Las mezclas se prepararon por fusión en un mezclador de cámara interna a 270 °C. Especímenes de cada composición fueron analizados por microscopía electrónica de barrido. La morfología de las mezclas con y sin compatibilizante se caracteriza por la formación de la clásica estructura de una matriz en donde se dispersa al azar dominios esféricos del componente minoritario. Para algunas de las composiciones de las mezclas con compatibilizante se detectó reducción en el tamaño de partícula. Estas mezclas se sometieron a un astringente tratamiento vía soxhlet con solventes selectivos. El material residual se analizó por FT-IR y hay evidencias de que entre el compatibilizante y el PET se desarrolla algún tipo de interacción química.

Introducción

La mayoría de las mezclas de polímeros se caracterizan por la segregación que se desarrolla entre sus componentes. Esto va acompañado por la formación de una débil interfase incapaz de transferir esfuerzos de una fase a la otra. El resultado, en la mayoría de los casos, es un material con pobres propiedades mecánicas. Para remediar este problema, la ruta mas utilizada es agregar un tercer componente que tenga un efecto emulsificante, capaz de disminuir la tensión interfacial y por tanto, que disminuya la separación de fases. Si el tercer componente es capaz de inducir una serie de propiedades finales deseadas se denomina compatibilizante.

Los compatibilizantes mas eficaces son los polímeros dibloque y los de tipo injerto. Hay polímeros con una arquitectura molecular distinta cuya capacidad para actuar como compatibilizantes ha sido poco explorada, por ejemplo, los copolímeros multibloque o segmentados. Recientemente “García-Gaitán y col. (2005)” reportaron la síntesis de un

copolímero segmentado de poli(2,6 dimetil-1,4 óxido de fenileno)-poli(tereftalato de etilo). En este trabajo se muestra evidencia experimental de que dicho copolímero segmentado es capaz de compatibilizar mezclas de poliestireno/poli(tereftalato de etilo).

Sección Experimental

El poliestireno (HF-777 de Resirene), el poli(etilen tereftalato) (KIMPET 8000A de Kimex) y el PPO de Aldrich fueron usados como se recibieron. El 2,4 diisocianato de tolueno (grado reactivo) de Aldrich se utilizó sin ninguna purificación. El copolímero segmentado de poli(2,6 dimetil-1,4 óxido de fenileno)-poli(tereftalato de etilo) se sintetizó en un proceso de dos etapas. En la primera etapa una cantidad determinada de PPO fue disuelta en cloroformo. A la disolución se le añadió gota a gota diisocianato de tolueno (TDI) previamente disuelto en cloroformo. Esta solución se depositó en un reactor vidriado, el cual se colocó en un baño con hielo manteniendo la temperatura entre 0 y -4 °C y la reacción se llevó a cabo durante dos horas bajo una atmósfera de nitrógeno. La relación entre grupos hidroxilo terminales del PPO y los grupos isocianato (NCO) del TDI se varió para obtener “prepolímeros” de PPO-TDI con diferentes composiciones.

En un reactor de acero inoxidable se depositó cierta cantidad de poli(tereftalato de etilo) y dietilen glicol. Calentando con una mantilla, el reactor se llevó a 220 °C durante tres horas manteniendo también una atmósfera inerte con burbujeo de nitrógeno. Así, el PET sufrió un proceso de depolimerización y se obtuvieron oligómeros de dicho polímero. Estos oligómeros fueron analizados utilizando la norma ASTM-D2849-69 para calcular el número de hidroxilo. Con este número se determinaron los miligramos de grupos hidroxilo terminales por gramo de muestra.

En la segunda etapa oligómeros de PET obtenidos fueron disueltos en cloroformo. Esta disolución fue añadida al “prepolímero” de PPO-TDI en un reactor vidriado de 250 ml. Este sistema se mantuvo a 60 °C durante dos horas bajo atmósfera de nitrógeno y por reacción entre los grupos terminales de los oligómeros y del prepolímero se obtuvo el copolímero segmentado PPO-PET. Se hicieron varias síntesis variando la relación entre los grupos terminales de PPO/TDI/oligómeros de PET. Las mezclas PS/PET con y sin copolímero segmentado PPO-PET o con prepolímero NCO-PPO-OCN fueron preparadas por fusión en un mezclador de cámara interna Haake Rheomix 9000 a 255 °C durante 7 minutos. La caracterización morfológica se realizó en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5400 LV trabajando con potenciales de 15 a 20 kV.

Resultados y Discusión

En la figura 1 se muestra un espectro infrarrojo del copolímero segmentado de poli(2,6 dimetil-1,4 óxido de fenileno)-poli(tereftalato de etilo).

En este espectro hay contribuciones espectrales propias del PPO y del PET. Esto confirma la síntesis del copolímero. Las contribuciones espectrales menos intensas son las de PET, destacan las siguientes bandas debidas a la vibración de los grupos químicos de

este polímero: (i) en 1725 cm^{-1} aparece una banda débil debida al estiramiento del grupo carbonilo (a la que contribuyen los enlaces CO que forman parte de los grupos uretano formados por la reacción de los grupos isocianato del TDI y los hidroxilo terminales del PPO y del PET), y (ii) muy débiles (por lo que se presentan en el inserto de la Figura 1) aparecen dos bandas en 1141 y 1116 cm^{-1} debidas al estiramiento del grupo C-O-C, el cual forma parte del grupo éster del PET. Las bandas producidas por vibraciones de grupos químicos propios del PPO aparecen en: (i) 1189 cm^{-1} la cual es una banda producida por la vibración de estiramiento del grupo C-O propia de un poliéter, (ii) en 1020 cm^{-1} se detecta otra banda promovida por el estiramiento simétrico del grupo C-O, (iii) en 1306 cm^{-1} una banda debida al alargamiento del grupo C-O, (iv) en 1471 cm^{-1} una intensa banda producto de movimientos de flexión del grupo C-H propio de los grupos metilo del PPO y (v) en 1604 cm^{-1} una banda debida al estiramiento del enlace C=C del anillo aromático del PPO. A mayores números de onda aparecen tres bandas en 2954 , 2921 y 2860 cm^{-1} las cuales son producidas por vibraciones de estiramiento de los grupos metilo y metileno del PPO.

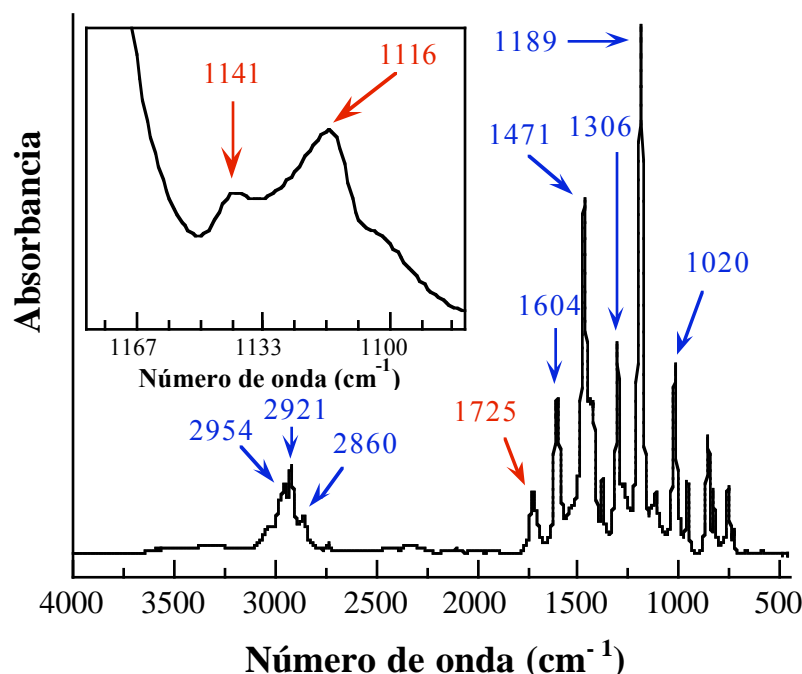


Figura 1. Espectro infrarrojo del PPO-co-PET sintetizado a una relación molar 1/12/12 de PPO-OH/TDI-NCO/PET-OH.

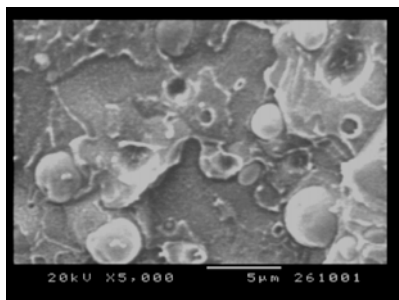
En la Tabla 1 se listan las composiciones obtenidas por RMN de H-1 de los copolímeros de PPO-PET sintetizados. Es evidente que conforme la formulación inicial se enriquece en oligómeros de PET la cantidad de PET en la composición final del copolímero es mayor. Por otra parte, no hay evidencia de que un aumento drástico en el tiempo de la segunda etapa modifique sustancialmente la composición final del PPO-PET.

Micrografías de mezclas de PS/PET con y sin copolímeros de PPO-PET no mostraron evidencia contundente de la capacidad del copolímero para mejorar la morfología de este sistema inmiscible. Por el contrario, el prepolímero de PPO-TDI si promovió una mejora en la morfología final de las mezclas de PS con PET. En la figura 2 se muestra una serie de

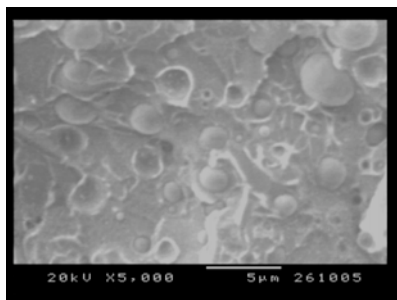
micrografías obtenidas por SEM de mezclas de PS/PET a las que se les añadió el prepolímero PPO-TDI preparado con una relación molar PPO-OH/TDI-NCO de 1/18.

Tabla 1. Composiciones de los copolímeros de PPO-PET obtenidos por RMN de H-1.

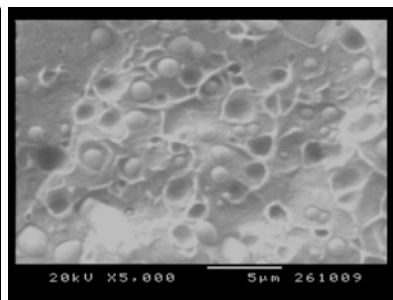
Copolímero PPO-PET (relación molar PPO/TDI/PET)	Composición % mol		Tiempo de reacción de la segunda etapa (hrs)
	2,6 dimetil-1,4 óxido de fenileno	Tereftalato de etilo	
1/6/6	95.0	5.0	2
1/6/18	84.0	16.0	2
1/12/12	90.0	10.0	2
1/12/18	85.2	14.8	2
1/12/12	91.8	8.2	5
1/18/54	79.6	20.4	5



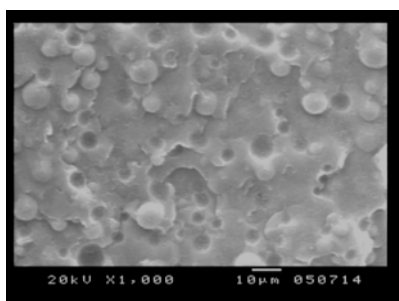
(a.1)



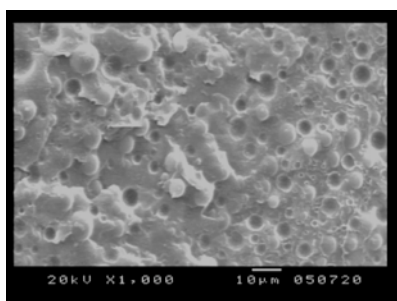
(b.1)



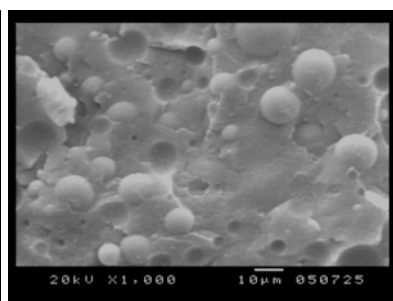
(c.1)



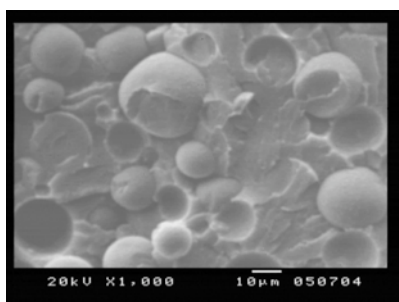
(a.2)



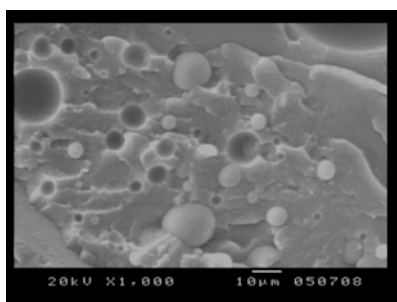
(b.2)



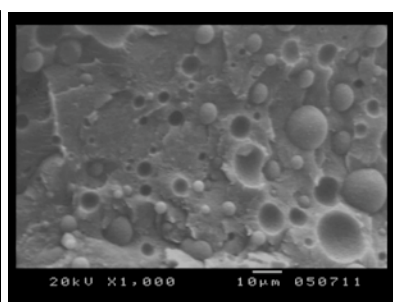
(c.2)



(a.3)



(b.3)



(c.3)

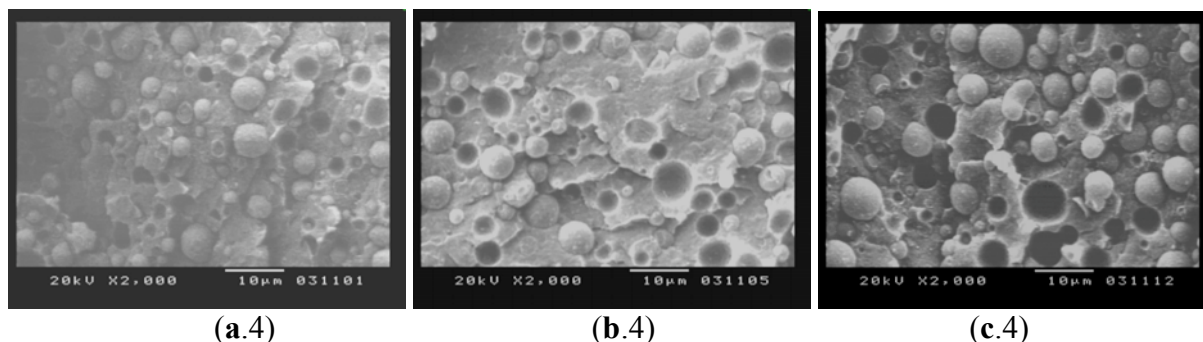


Figura 2. Micrografías obtenidas por SEM de mezclas binarias y ternarias usando un “precopolímero” preparado con una relación molar 1/18 PPO-OH/TDI-NCO (PPO-TDI_{1/18}) como compatibilizante. Las mezclas se prepararon con PET de Aldrich sin hidrolizar (PET_A) o hidrolizado ligeramente (PET_{Ah}). Las micrografías de las mezclas PET_A/PS se muestran en la serie **a**, las de las mezclas PET_A/PS/PPO-TDI_{1/18} en la serie **b** y las de las mezclas PET_{Ah}/PS/PPO-TDI_{1/18} en la serie **c**. Las composiciones de las mezclas son: (a.1) 20/80, (b.1) 20/76/4, (c.1) 20/76/4, (a.2) 40/60, (b.2) 40/56/4, (c.2) 40/56/4, (a.3) 60/40, (b.3) 56/40/4, (c.3) 56/40/4, (a.4) 80/20, (b.4) 76/20/4, (c.4) 76/20/4.

Es evidente que las micrografías de las mezclas con un contenido de PET del 56 % a las que se les añadió el PPO-TDI_{1/18} se caracterizan por una reducción en el tamaño de la fase dispersa. Esto sucedió tanto en las mezclas preparadas con PET hidrolizado o sin hidrolizar. Este resultado indica que el compatibilizante mejoró la morfología inicial, homogenizándola y reduciendo la natural autosegregación de la fase minoritaria. Para las demás composiciones la reducción del tamaño de partícula no es muy marcada.

Conclusiones

Se estudió la morfología de mezclas de PS/PET con y sin la adición de un copolímero segmentado de PPO-PET o de su precursor un prepolímero de PPO-TDI. Un análisis de la morfología de las mezclas a las que se les añadió el prepolímero PPO-TDI_{1/18} revela que para algunas de las composiciones se logra una morfología mas homogénea, lo cual indica que se disminuye la natural autosegregación de las mezclas inmiscibles de PET/PS.

Referencias

García-Gaitán B, Perez-Gonzalez M. del P., Zárate-Acevedo M. C., Martínez-Richa A., Luna-Barcenas G., Nuño-Donlucas S. M. Aceptado en *Journal Applied Polymer Science*, (Julio 2005).