

SINTESIS Y PROPIEDADES TERMICAS DE POLIESTERURETANOS EN BASE A
POLILACTIDA

Rose Mary Michell,¹ Alejandro J. Müller,^{1*} Valérie Lison,² Jean-Marie Raquez,² Philippe Dubois²

1: Grupo de Polímeros USB, Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela.

2: Laboratory of Polymeric and Composite Materials, Center of Innovation and Research in Materials & Polymers (CIRMAP), University of Mons UMONS, 23 Place du Parc, B-7000 Mons, Belgium.

* e-mail: amuller@usb.ve

RESUMEN

Se prepararon una serie de poliesteruretanos (PEUs) basado en polilactida mediante un proceso de reacción catalizada en dos etapas. Los PEUs se caracterizaron por DSC y microscopía óptica de luz polarizada. Estos tuvieron mayor temperatura de cristalización en frío, cinética de cristalización más lenta y los puntos de fusión más bajos que sus precursores. La ecuación Avrami predijo la cinética mucho más allá del 50% de la isoterma de cristalización. Las variables de síntesis que tenían el mayor impacto en las propiedades térmicas de las PEUs fueron el peso molecular de los precursores.

Palabras Claves: Poliesteruretanos, Polilactida, Cristalización isotérmica en frío, Teoría de Avrami.

ABSTRACT

A novel poly(esterurethane)s (PEUs) based on polylactide were prepared by a catalyzed two-step reaction process. The PEUs were characterized by DSC and Polarized Light Optical Microscopy. The PEUs had higher cold crystallization temperature, slower cold crystallization kinetics, and lower melting points than their PLA precursors. The Avrami equation predicted the kinetics well beyond 50% of the isothermal cold-crystallization process. The synthesis variables that had the largest impact on the thermal properties of the PEUs were the molecular weight of the precursors.

Keywords: Poly(ester-urethane)s, Polylactide, Isothermal Cold Crystallization, Avrami Theory.

1. INTRODUCCIÓN

El poli(ácido láctico) es un polímero biodegradable, el cual puede ser obtenido partiendo de fuentes naturales renovables como la papa y maíz. Sin embargo, los PLA son frágiles y su síntesis puede llegar a ser costosa.[1] Una de las técnicas que se han desarrollado para obtener polímeros de alto peso molecular a partir de prepolímeros es las técnicas de extensión de cadena, entre ellas se encuentra la producción de poliesteruretanos (PEUs).[2] En este trabajo se realizó la síntesis y caracterización de unos PEUs basados en PLA α,ω dihidroxilados obtenidos mediante dos pasos, apertura de anillo y extrusión reactiva.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Los precursores de PLA α,ω dihidroxilados fueron obtenidos mediante una reacción de apertura de anillo empleando $\text{Sn}(\text{Oct})_2\text{PPh}_3$ como catalizador en una atmosfera inerte a 160 °C Los iniciadores fueron el 4,4'-diaminodipfenilmetano (MDA) y 1,4 butanodiol (BD). Por otra parte los PEUs fueron obtenidos empleando extrusión reactiva empleando dos tipos de extrusoras doble tornillo, una marca Thermo Haake y otra DSM. Las temperaturas fueron 10°C mayor que la temperatura de fusión de los prepolimeros. Los reactivos empleados para realizar la extensión de cadena fueron MDA y el difenil metano diisocianato (MDI). Los materiales fueron estudiados empleando cromatografía de exclusión de tamaños (SEC) y resonancia magnética nuclear (RMN) para determinar y comprobar la estructura química y peso molecular. La caracterización térmica se llevo a cabo empleando un calorímetro diferencial de barrido (DSC) empleando 5 mg de la muestra tanto para los ensayos estándar como para los isotérmicos. En todos los casos se empleo atmosfera de nitrógeno y estaño e indio como materiales de referencia. La nomenclatura empleada para los PEU fue la siguiente PEU^{xx}, donde el superíndice indica el peso molecular del precursor empleado en Kg/mol.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Mediante técnicas de RMN y SEC se determinó la correcta formación de los PLA α,ω dihidroxilados, se

encontró una polidispersidad de alrededor de 1.4 para todas las muestras. Los PEUs fueron caracterizados mediante SEC y RMN solo en los casos donde se podían disolver en cloroformo.

La temperatura de transición vítrea (T_g) de los PEUs siempre fue mayor que la T_g de los precursores. Esto debido posiblemente a un aumento en el peso molecular y a la incorporación de segmentos rígidos. Igualmente se observaron cambios en T_g al aumentar el peso molecular, encontrándose que a medida que aumentaba el peso molecular ocurría un incremento en T_g , (ver figura 1). El iniciador empleado en la síntesis de los precursores también tiene influencia sobre T_g , al emplear un catalizador alifático como el BD la T_g era menor que cuando se utilizaba el MDA.

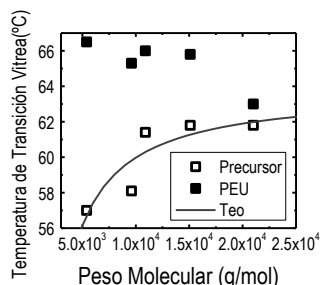


Figura 1: Variación de la temperatura de transición vítrea con el peso molecular.

Durante el paso de enfriamiento no se pudo observar, en la mayoría de los casos, el proceso de cristalización. Sin embargo, una vez se calentaban las muestras se observaba como una vez superada T_g los diferentes polímeros cristalizaban. Este fenómeno conocido como cristalización en frío es común en los poliésteres y es debido a una falta de núcleos o por una cinética de cristalización muy lenta. En estos casos, cuando la temperatura de cristalización en frío es más alta indica que el proceso de cristalización es más difícil. Se pudo observar que para los PEUs las temperaturas de cristalización siempre fueron más altas que para los precursores, tal como muestra la figura 2.

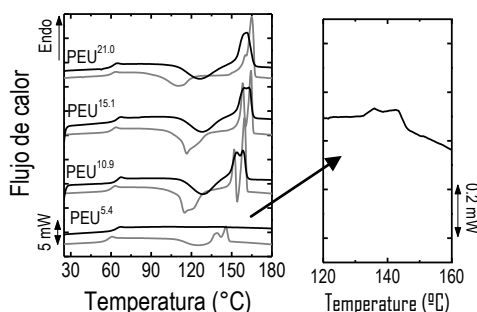


Figura 2: Corridas de calentamiento a 20°C/min para los PEUs indicados. En gris se muestran los precursores.

En cuanto a la cinética de cristalización se encontró que los PEUs cristalizan más lento que los precursores, esto debido a la incorporación de los segmentos rígidos -MDA y MDI- que dificultan la difusión de las mismas al cristal en crecimiento. En los casos en que el peso molecular es muy bajo el incremento del mismo ocasiona un aumento en la velocidad de cristalización.[3] Este comportamiento fue observado tanto en los precursores como en los PEUs. Los datos experimentales fueron ajustados empleando la teoría de Avrami. En todos los casos el ajuste fue muy bueno, superando el 50% de conversión. Para los PEUs y los correspondientes precursores el índice de Avrami típico fue entre 3 y 4

4. REFERENCIAS

- [1]. Garlotta DA J. Polym. Environ. 2001; 9: 63-84.
- [2]. Michell RM, Müller AJ, Boschetti-de-Fierro A, Fierro D, Lison V, Raquez JM, Dubois P Polymer 2012, 53: 5657-5665.
- [3]. Magill J J Polym Sci: Part C Polym. Lett. 1968; 6: 853-857.