

# **INFLUENCIA DE ESTERES DERIVADOS DEL ACIDO CÍTRICO COMO PLASTIFICANTES EN LAS PROPIEDADES TERMICAS Y MECANICAS DEL POLI(METIL METACRILATO)**

**Mario H. Gutiérrez Villarreal\* <sup>(1)</sup>, J. R. Velásquez <sup>(1)</sup>**

*(1)\* Centro de Investigación en Química Aplicada. Blvd.. Enrique Reyna N° 140, Saltillo Coahuila, 25253, México. mariogtz@ciqa.mx*

## **RESUMEN**

Los plastificantes juegan un papel importante en la formulación de los polímeros para determinar sus propiedades físicas y su procesabilidad. Este estudio examina los efectos de los esteres trietilcitrate (TEC) y triacetina (TA) como plastificantes en las propiedades térmicas y mecánicas del poli(metil metacrilato) (PMMA). Los plastificantes y el polímero fueron mezclados en un equipo Brabender y transformados en película bajo presión en caliente. Las películas fueron caracterizadas por DSC, DMA y pruebas mecánicas bajo diferentes contenidos de plastificante. Ambos esteres mostraron ser efectivos como plastificantes. La temperatura de transición vítrea del PMMA con el aditivo TA se ajusta a la ecuación de Fox.

Las propiedades mecánicas muestran para ambos aditivos tres etapas: 1) Una plastificación inicial, con disminución en el esfuerzo a la tensión y módulo; 2) Un efecto antiplastificante, reflejado por un incremento en el esfuerzo a la tensión y módulo y 3) Un efecto plastificante, con disminución en el esfuerzo a la tensión e incremento en la elongación.

## **INTRODUCCION**

Los poliacrilatos (PA) y poli(metil metacrilatos) (PMMA) pertenecen a la familia de los materiales biocompatibles no biodegradables que han sido utilizados tanto en el campo industrial como en medicina (1-3). El PMMA ha sido incorporado como aditivo en matrices biodegradables derivadas de la policaprolactona, ácido poliláctico, polihidroxibutirato etc., para mejorar algunas propiedades fisicoquímicas y mecánicas.

El PMMA es utilizado ampliamente en el campo de ortodoncia, por ejemplo en la manufactura de dentaduras, y bases dentales, y como resina selladora de fisuras dentales; también el PMMA es comúnmente utilizado en la fabricación de equipos domésticos debido a su alta rigidez estructural, su transparencia y su naturaleza vítrea (4).

Por otro lado los plastificantes juegan un papel importante para mejorar y promover una mayor adhesión interfacial entre polímeros (5). Los plastificantes elegidos para este trabajo, no son tóxicos, pues son derivados del ácido cítrico natural y han sido utilizados como aditivos en productos de cuidado personal, en alimentos y plásticos médicos (6). Los acetatos de celulosa y ácido poliláctico han sido plastificados con este tipo de plastificantes para mejorar su procesabilidad, observándose además un proceso de degradación más acelerado comparado con los materiales sin plastificantes (7).

De acuerdo a la teoría (8), la penetración de los plastificantes a través de la matriz polimérica, causa una relajación parcial de las cadenas debido a una reducción en las fuerzas de atracción intermolecular, originando una mayor libertad de movimiento. El resultado es un cambio en las propiedades de la matriz, por ejemplo: una mayor flexibilidad, y plasticidad, una disminución en el esfuerzo a la tensión y una disminución en la temperatura de transición vítrea.

La velocidad de penetración de un plastificante depende de la velocidad de relajación de las moléculas poliméricas y de la constitución estructural. Algunas veces cuando los polímeros son mezclados con los aditivos, un incremento en el módulo, en el esfuerzo a la tensión y una disminución en la elongación es observado; tal efecto antiplastificante se presenta cuando cantidades pequeñas de aditivo son añadidas, éste fenómeno ocurre con muchos polímeros y con diferentes tipos de plastificantes. La explicación mas general para éste fenómeno es que pequeñas cantidades del plastificante, debajo de un cierto “umbral”, provee suficiente volumen libre adicional al sistema para permitir una limitada movilidad de la cadena polimérica y su re-alineamiento. Esto aparentemente resulta en un mayor grado de interacción entre polímero-polímero y el desarrollo de un pequeño incremento en el orden molecular.

## SECCION EXPERIMENTAL

El PMMA utilizado en nuestro trabajo fue adquirido de Arkema/Atoglas USA, con el nombre comercial de Plexiglas V045. La triacetina (TA) 99% y trietilcitrate (TEC) 99% fueron adquiridos de Aldrich, solventes y reactivos fueron utilizados sin posterior purificación. El mezclado de los materiales fue realizado mediante un equipo Brabender adaptado con tornillos contrarrotatorios a 190°C por 15 min. a 32 rpm. La composición para cada mezcla fue de 5, 10, 15, 20, 25 y 35 wt% de plastificante.

Las películas fueron preparadas a partir de estas mezclas bajo presión a 200°C controlando su espesor. El PMMA puro utilizado como testigo fue sujeto a los mismos ciclos del proceso para mantener el mismo historial térmico.

## METODOS DE CARACTERIZACION

El análisis por DSC se realizó utilizando un equipo TA Instruments (Modelo 2920). Las muestras fueron selladas en cápsulas de aluminio (~10 mg) y calentadas desde -40°C hasta 200°C a una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Después fueron enfriadas hasta -40°C a una velocidad de 50°C/min. La temperatura vítrea  $T_g$ , fue medida en el punto medio de la desviación de las curvas de flujo calorífico durante el segundo calentamiento de las muestras.

El proceso de relajación tipo  $\alpha$ , asociada con la temperatura vítrea y la transición  $\beta$  asociada a grupos esteres laterales en la estructura polimérica, fue realizada mediante un equipo DMA (Modelo 983) TA Instruments. Barras rectangulares con dimensiones 5 cm x 1 cm x 1 mm fueron utilizadas para el análisis, conducidas a una velocidad de calentamiento de 2°C/min entre -70 y 150°C. El método de flexión bajo condiciones isocrónicas a una frecuencia de 0.1 Hz fue utilizado.

Las propiedades viscoelásticas fueron caracterizadas en función de la temperatura, principalmente el modulo de pérdida  $E''$ , el modulo de almacenamiento  $E'$  y el factor de pérdida mecánica  $\tan \delta = E''/E'$ .

Para evaluar las propiedades mecánicas como elongación, esfuerzo a la tensión en el punto de cedencia, y esfuerzo a la tensión al rompimiento, se utilizó una máquina universal de prueba Instron (modelo 4301) siguiendo el método de ASTM D638-03. Las pruebas fueron realizadas usando muestras de 1.0 cm de ancho, una celda de 500 N y una velocidad de 2 cm/min a temperatura ambiente.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

Valores teóricos y experimentales para cada plastificante son mostrados en las Figuras 1 y 2, la TA cumple con la ecuación de Fox, pero el TEC muestra puntos dispersos que lo hacen desviarse de esta ecuación, este comportamiento puede ser explicado en términos de diferencias en parámetros de solubilidad ( $\delta$ ) entre los plastificantes y el PMMA, este polímero tiene un valor de  $18.2 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  en su parámetro de solubilidad (9), la TA un valor de  $19.1 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  y el TEC de  $19.6 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$  (10). El  $\delta$  de la TA es mas cercano al valor del PMMA que aquel del TEC, por lo que se sugiere que el primero es mejor plastificante debido a su mayor grado de compatibilidad; como resultado, la triacetina presenta mayor habilidad para debilitar las atracciones intermoleculares del polímero resultando mayor facilidad de movimiento molecular.

El modulo de pérdida  $E''$ , versus temperatura, para las muestras de PMMA plastificado son mostradas en las Figuras 3 y 4. El modulo de pérdida  $E''$  tanto para el PMMA puro como el plastificado, muestran dos picos, uno está asociado a la transición- $\alpha$ , que corresponde con la temperatura vítrea a  $104^\circ\text{C}$  y una transición- $\beta$  secundaria y amplia centrada a  $1^\circ\text{C}$ . Las muestras plastificadas muestran un desplazamiento a temperaturas más bajas para la temperatura vítrea a diferentes niveles de contenido de plastificante. Estos desplazamientos están asociados a los esterres, los cuales pueden interactuar con las moléculas de los polímeros, y son capaces de llenar el volumen libre de la matriz polimérica, incrementando la movilidad de las cadenas del PMMA. La transición- $\beta$  tiene un desplazamiento muy bajo respecto a su valor máximo de temperatura, aparentemente no se ve afectado por la presencia del plastificante aún hasta un nivel de 25 % del aditivo, si es comparado con respecto al cambio experimentado por la transición- $\alpha$ .

Los esfuerzos a la tensión al rompimiento y a la cedencia en función del wt% de plastificante se muestran en las figuras 5 y 6. Ambos plastificantes producen en el polímero una plastificación con una disminución en el esfuerzo a la tensión, mostrando un máximo al 5 wt%; una antiplastificación, el cual es reflejado por un incremento en el esfuerzo a la tensión con un máximo a ~13 wt% de TEC o TA, y una plastificación final a un mayor contenido de aditivos. Con respecto al modulo, los resultados se comportan como aquellos del esfuerzo a la tensión, la Figura 7 muestra este comportamiento. La antiplastificación en la etapa intermedia es explicada por la

formación de enlaces secundarios como son los enlaces de hidrógeno e interacciones de van der Waals entre las moléculas del aditivo y las del PMMA. La plastificación inicial puede ser explicada en términos de penetración de plastificante a través de la matriz polimérica, el cual causa una relajación parcial de las cadenas poliméricas por reducción de las fuerzas de atracción, produciendo una mayor libertad de movimiento sobre las cadenas poliméricas, y una plastificación en la etapa final con una marcada disminución en el esfuerzo a la tensión y un considerable aumento en la elongación como un resultado de una menor interacción entre las moléculas del PMMA. La Figura 8 muestra que abajo de 20 wt % de plastificante, el PMMA tiene bajos valores de elongación, sin embargo a niveles de 35 wt% de TEC, alcanza un valor de 200%. Estos altos valores son el resultado de movimientos cooperativos entre moléculas del PMMA y del plastificante el cual incrementa la cantidad de volumen libre.

### CONCLUSIONES

Los dos esteres estudiados en este trabajo mostraron ser buenos plastificantes para el PMMA. La temperatura vítrea disminuye al incrementar el contenido de aditivo. Valores experimentales para el TA muestran cumplimiento con la ecuación teórica de Fox, presentándose desviaciones para el TEC.

Respecto a los resultados del DMA, los plastificantes originan un desplazamiento marcado de la transición- $\alpha$  ( $T_g$ ) hacia más bajas temperaturas, sin embargo las temperaturas de la transición- $\beta$  que involucra movimientos no cooperativos de los grupos ester, permanecen sin cambio aún a un 25% de plastificante, el comportamiento es similar con ambos aditivos.

Respecto a las propiedades mecánicas, los dos plastificantes interactúan con el polímero mostrando tres etapas: A bajas concentraciones, el aditivo actúa como plastificante disminuyendo el esfuerzo a la tensión y el módulo del polímero; después se observa un efecto anti-plastificante con un máximo a ~13% de aditivo causando un incremento en estas dos propiedades. Finalmente, después de este máximo, un efecto plastificante es manifestado nuevamente al incrementarse el contenido de aditivos.

La elongación al rompimiento no muestra un cambio significativo a bajas concentraciones, sin embargo, un incremento dramático de un 200% se alcanza a un 35% de TEC. Este cambio observado y la disminución del esfuerzo a la tensión y módulo después de la anti-plastización, es debido al gran volumen de plastificante presente el cual reduce las fuerzas de atracción entre las cadenas poliméricas.

### REFERENCIAS

1. Goldberg, E.P.; Nakagima, A. Eds., Biomedical Polymers; Academic Press: New York, 1980.
2. Kopecek, J.; Sprine, L. Polymers in Medicine 1971, 4, 109.
3. Sevcik, S.; Stanburg, J.; Schmid, P. J. Polym. Sci. Part C, 1967, 16, 821.
4. Muhtarogullari, I.Y.; Dogan, A.; Muhtarogullari, M.; Usanmaz, A. J App Polym Sci 1999, 74, 2971.
5. Jenkis, A.D. Ed. Polymer Science Library 10; Advanced routes for polymer toughening; Martuscelli, E.; Musto, P.; Ragosta, G. Eds., Elsevier .

6. Morflex Technical Bulletin 101, Morflex, Inc., N.C. 1993.
7. Ghiya, V.P.; Dave, V.; Gross, R.A.; and McCarthy, S.P. Pure Appl. Chem., 1996, A33, 627.
8. Heijboer, J. In Molecular Basis of Transitions and Relaxations; Meier, D.J., Ed., Gordon and Breach: New York, 1978.
9. Zhang, G.; Zhang, J.; Wang, S.; Shen, D. J Polym Sci Polym Phys Ed 2003, 41, 23.
10. Ljunberg, N.; and Wesslén, B. J App Polym Sci 2002, 86,1227.

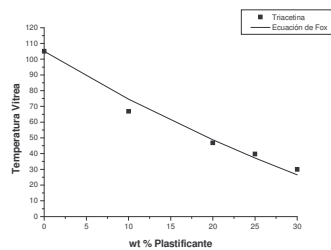


Fig. 1 Tg vs. wt% Triacetina

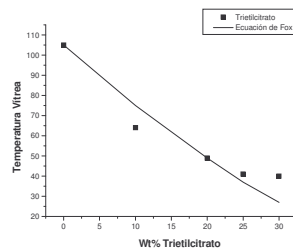


Fig.2 Tg vs. wt% TEC

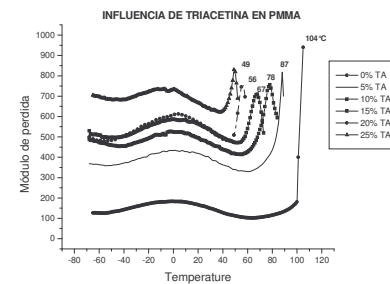


Fig. 3 Módulo de pérdida vs. Temperatura para la triacetina.

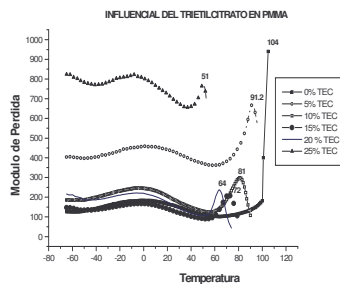


Fig. 4 Módulo de pérdida vs. T para el trietilcitrate

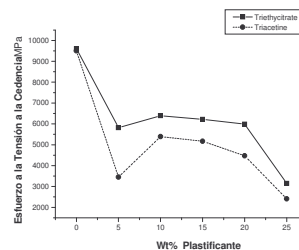


Fig.5 Resistencia a la tensión al rompimiento vs. wt% de plastificante

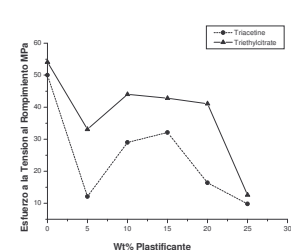


Fig.6 Resistencia a la tensión a la cedencia vs. wt % de plastificante.

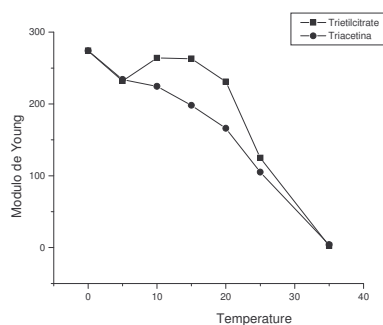


Fig. 7 Modulo de Young vs. Temperatura

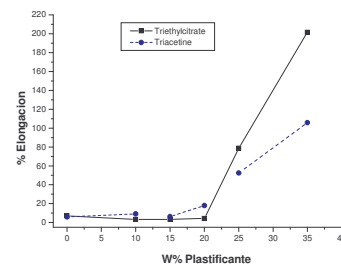


Fig. 8 % de Elongación vs. wt % plastificante