

SINTESIS DE POLIARAMIDAS UTILIZANDO EL PROCESO DE POLICONDENSACION EN SOLUCION

Verónica Suárez Cerino¹, Pío Sifuentes Gallardo¹, Angélica S. López R^{1*}, María A. Lunagómez Rocha², Catalina M. Pérez Berumen³

^{1*} División Académica de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Carr. Cunduacán-Jalpa de Méndez Km. 1 Col. La Esmeralda. Cunduacán, Tab., 86690, México. angiesilvestre925@yahoo.com ² División Académica de Ciencias Básicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Carr. Cunduacán-Jalpa de Méndez Km. 1 Col. La Esmeralda. Cunduacán, Tab. 86690, México ³ Universidad Autónoma de Coahuila. Blvd. V. Carranza esquina González Lobo Colonia República Oriente Saltillo, Coahuila.

Resumen

Las poliaramidas son polímeros que se caracterizan por la presencia de grupos amidas (CONH) en la cadena principal, separados por grupos aromáticos. Las poliaramidas mas importantes son: la poli (*m*-fenilen isoftalamida) conocida comercialmente como Nomex y por sus siglas PMI y la poli (*p*-fenilen tereftalamida) conocida comercialmente como Kevlar, y por sus siglas PPT.

Durante esta investigación se sintetizó poli (*p*-fenilen tereftalamida) por el método de fosforilación, que es una reacción de policondensación entre diaminas aromáticas y diácidos aromáticos. Se modificaron las condiciones de tiempo y la temperatura de reacción para analizar su efecto sobre la masa molecular de la poli (*p*-fenilen tereftalamida) obtenida. Fueron utilizados 3, 5 y 11 horas de reacción a 115 °C y también temperaturas de 145, 175 y 210 °C con 8 horas de reacción. Las poliaramidas obtenidas fueron caracterizadas por solubilidad de reactivos (SV), viscosimetría capilar (IV) y espectroscopía infrarroja (FTIR). Los resultados sugieren que se obtuvo una poliaramida debido a la presencia de sus grupos característicos analizados por FTIR. Se encontró que el tiempo de reacción tiene menor efecto sobre la masa molecular en contraste con la temperatura, obteniéndose la mayor masa molecular de 12000 para 145 °C.

Introducción

Los polímeros o macromoléculas, conocidos comúnmente como plásticos, se constituyen a partir del enlace de un gran número de pequeñas moléculas, llamadas monómeros. Hay muchos tipos de polímeros, uno de ellos son las poliaramidas que se obtienen por reacciones de condensación. Se denominan así porque se obtiene un subproducto que es retirado del medio de reacción y posteriormente condensado. Existe una diferencia entre las dos poliaramidas más importantes. La poli (*m*-fenilen isoftalamida) se utiliza para hacer ropas resistentes a la flama. Este polímero tiene grupos *meta*-fenilo, es decir, los grupos amida se unen al anillo fenilo en las posiciones 1 y 3. Esta estructura permite un buen empaquetamiento en el espacio, y por consecuencia rigidez del polímero.

La poli(*p*-fenilen tereftalamida) se empaqueta mejor que la poli (*m*-fenilen isoftalamida). Esto permite utilizarlo para hacer chalecos anti-balas y neumáticos resistentes, cascos anti-balas, cordones para escalar, entre otros objetos que requieren propiedades de gran resistencia al impacto. La poli(*p*-fenilen tereftalamida) es una poliamida, en la cual todos los grupos amida se unen al anillo fenilo en posiciones opuestas entre sí, en los carbonos 1 y 4, como se muestra en la Figura 1.

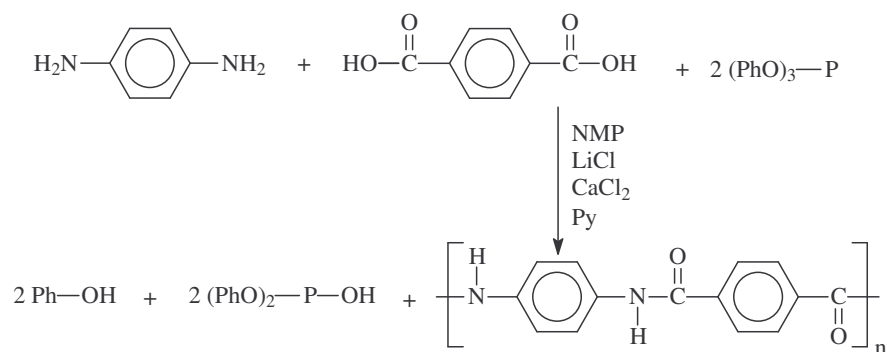


Figura 1. Fórmula química de la poli (*p*-fenilen tereftalamida).

Sección experimental

La síntesis de poli (*p*-fenilen tereftalamida) se realizó mediante el proceso de fosforilación en solución, utilizando ácido tereftálico y parafenilendiamina como reactivos principales, un catalizador y un agente desecante. Los reactivos fueron colocados en un reactor de vidrio de 100 mL, al cual se le aplicó agitación magnética y suministro de nitrógeno para mantener atmósfera dinámica inerte. Las condiciones de reacción para la síntesis de poli (*p*-fenilen tereftalamida) se presentan en la Tabla I.

Tabla I. Condiciones de reacción utilizadas para la síntesis de la poli (*p*-fenilen tereftalamida).

Reacción No.	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1	115	5
2	115	8
3	115	11
4	145	8
5	175	8
6	210	8

La poli (*p*-fenilen tereftalamida) obtenida fue caracterizada mediante análisis de solubilidad, espectroscopía infrarroja, viscosimetría de soluciones y análisis térmico diferencial.

Resultados y discusión

Los resultados del análisis de solubilidad de cada uno de los reactivos utilizados y los productos obtenidos en la síntesis de poli (*p*-fenilen tereftalamida) son mostrados en la Tabla II.

La Tabla II muestra que la acetona y el metanol que fueron las sustancias utilizadas para purificar el producto obtenido, disuelven todos los reactivos involucrados con excepción del ácido tereftálico y la poli (*p*-fenilen tereftalamida). Esto significa que durante el lavado solo podría haber quedado la poli (*p*-fenilen tereftalamida) y el ácido tereftálico. De estas dos sustancias es fácil determinar si hay ácido tereftálico sin reaccionar mezclado con el

polímero, para lo cual se agrega ácido sulfúrico que es el solvente reportado para el polímero, pero que no disuelve el ácido tereftálico, y por consecuencia se observaría directamente en forma de partículas o polvo fino. Esto no ocurrió y por lo tanto puede indicar que no permanece ácido tereftálico contaminando la muestra. Es importante mencionar que el ácido tereftálico no se disolvió en los solventes utilizados aun usando un tiempo de 30 minutos y 60°C de temperatura.

Tabla II. Solubilidad de solventes y reactivos.

Reactivos	Solventes				
	Agua	Acetona	Metanol	Etanol	Ácido Sulfúrico
Cloruro de calcio	X	X	√	√	X
Cloruro de litio	√	X	√	√	√
Piridina	√	X	√	√	√
Trifenil fosfito	√	√	√	√	√
Parafenilendiamina	X	√	X	√	√
1 Metil 2 Pirrolidina	X	X	√	√	√
Ácido Tereftálico	X	X	X	X	X
Poli (<i>p</i> -fenilen tereftalamida)	X	X	X	X	√

√ Buen disolvente

X No disolvente

La técnica de espectroscopía infrarroja mediante la transformada de Fourier (FTIR) fue utilizada para identificar los grupos funcionales característicos de la poli (*p*-fenilen tereftalamida). En la Figura 3 es mostrado el espectro de FTIR para la reacción 3 (115 °C por 11 horas). En la Tabla III son sintetizadas las principales bandas características de la poli (*p*-fenilen tereftalamida).

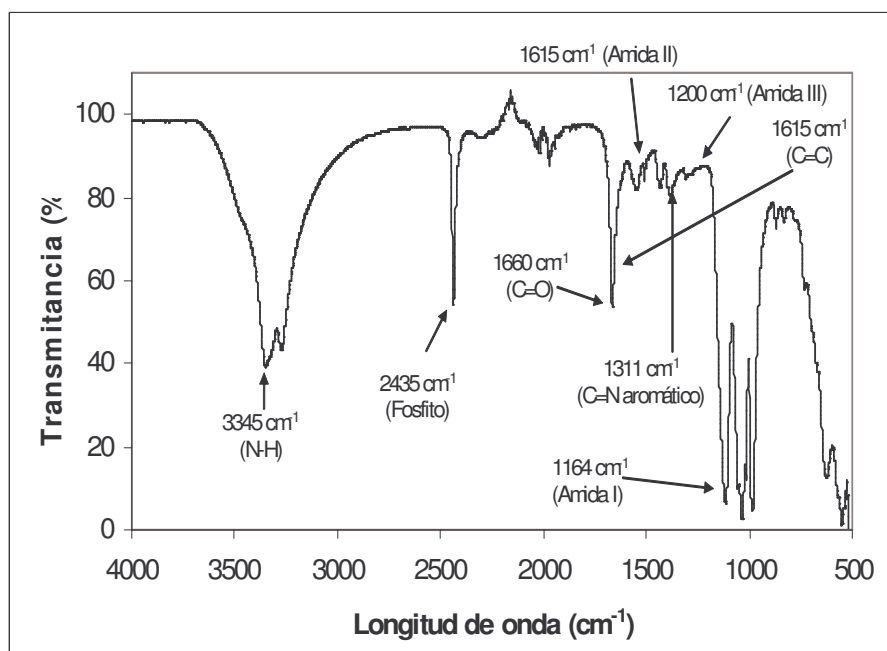


Figura 3. Espectro infrarrojo del polímero obtenido aplicando 115 °C por 11 horas.

Tabla III. Asignación de bandas obtenidas por FTIR para la poli (*p*-fenilen tereftalamida).

Rango de absorción (cm ⁻¹)	Enlace	Tipo de movimiento
3300	N-H	Estiramiento
1660	C=O Amida I N-H C-N	Estiramiento hidrógenos unidos al grupo amida)
1500	Identificación del Grupo C-N-H o Amida II	Doblamiento en el plano y estiramiento acoplados
1311	C-N, N-H y C-C Amida III	Estiramiento, dobamiento en el plano y estiramiento Aromático
1615	C=C	Vibración de estiramiento de anillo aromático
2435	P-O-H	Estiramiento

Se realizaron dos análisis mediante espectroscopía infrarroja, uno considerando el efecto de la temperatura y otro considerando el efecto del tiempo de reacción. Para analizar el efecto del tiempo de reacción sobre la masa molecular se consideraron los espectros correspondientes a las reacciones realizadas a diferentes tiempos de reacción, manteniendo la temperatura constante. Los resultados obtenidos son mostrados en la Figura 4 para las reacciones con duración de 5, 8 y 11 horas y temperatura constante de 115 °C.

En esta Figura se puede observar que las señales obtenidas se hicieron más intensas a medida que transcurrió la reacción debido posiblemente a la aglomeración de un mayor número de grupos funcionales como consecuencia de una mayor masa molecular del polímero. En la Figura 5 se muestran las bandas obtenidas para la poli (*p*-fenilen tereftalamida) obtenida en las reacciones realizadas a tiempo constante de 8 horas y temperatura de 115, 145 y 175 °C. Al comparar la reacción a 115 y 145 °C, se observa que las bandas características de la poliaramida se incrementan con el aumento de la temperatura. Este comportamiento sugiere que existen mayor número de grupos funcionales de la poliaramida, lo cual ocasiona una mayor masa molecular, como fue comprobado mediante la técnica de viscosimetría de soluciones (Tabla IV).

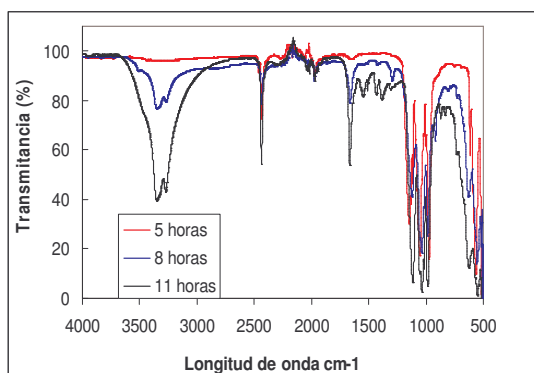


Figura 4. Espectro de infrarrojo para las reacciones con duración de 5, 8 y 11 horas a 115°C.

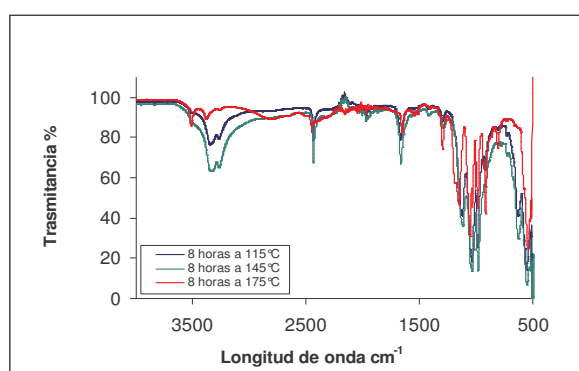


Figura 5. Espectro de infrarrojo para las reacciones con temperaturas de 115, 145 y 175 °C.

En el caso de la muestra a 175 °C, se observa que la intensidad de las bandas características de la poliaramida disminuye, comparándolas con las reacciones a 115 y 145 °C. Esto sugiere que entre 145 °C y 175°C se encuentra la mejor temperatura de la síntesis de la poli (*p*-fenilen tereftalamida). Esto se comprobó por viscosimetría de soluciones, como es mostrado en la Tabla IV y V. En la Tabla IV son mostrados los resultados correspondientes a las reacciones realizadas a 115 °C y variando el tiempo de reacción. Se observó que conforme se incrementó el tiempo de reacción, se obtuvo una masa molecular mayor.

Tabla IV. Masa molecular obtenida para las reacciones a 115°C y diferente tiempo de reacción.

Tiempo de reacción (h)	Masa molecular (g/mol)
5	1094
8	4225
11	5734

En la Tabla V se puede observar que la masa molecular se incrementó conforme aumentó la temperatura de la reacción, pero en contraste con el parámetro de tiempo, en este caso el incremento sí fue sustancial.

Tabla V. Masa molecular obtenida para reacciones realizadas a diferente temperatura y un tiempo de reacción constante de 8 horas.

Temperatura de reacción T (°C)	Masa molecular M (g/mol)
115	4225
145	12110
175	11602
210	5902

Conclusiones

Mediante las técnicas de caracterización se determinó que el polímero sintetizado fue poli (*p*-fenilen tereftalamida) y que la mayor masa molecular fue obtenida a la temperatura de 145°C y en un tiempo de 8 horas utilizando la reacción de fosforilación. Es importante mencionar que se podría analizar la temperatura de reacción entre 145°C y 200°C para identificar si es posible obtener una mayor masa molecular.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a la División Académica de Ciencias Básicas de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, por haber facilitado el uso de su equipo de laboratorio (FTIR).

Referencias

- 1.- R. B. Seymour; Ch. E. Carraher, *Introducción a la química de los polímeros*, Ed. Reverté, Cd. de México, 1998.
- 2.- G. Odian, *Principles of polymerization*, Ed. Wiley-Interscience, New York, 2004.
- 3.- F. H. Walton; J. Reyes, *Análisis químico e instrumental moderno*, Ed. Reverté, Cd. de México, 1938.
- 4.- K. E. Perepelkin; I. V. Andreeva; E. A. Pakshver; I. Y. Morgoeva *Fibre Chemistry*, 2003, 35, 4.
- 5.-ASTM D446, Standard specifications and operating instructions for glass capillary kinematic viscometers, 2000.