

Hibridación de PET con Nanoarcillas de Diferente Naturaleza Superficial

S. M. Vega Díaz, F. J. Medellín Rodríguez*.

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado de la Facultad de Ciencias Químicas.
Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Manuel Nava # 6, Zona Universitaria, C.P. 78290.
San Luis Potosí, S. L. P.

Tel. (444) 8 26 24 40 al 46. Fax. (444) 8 26 23 72. E-Mail: *francmr@uaslp.mx

1. Resumen

En este trabajo se estudió la aplicación de bentonitas con diferentes propiedades superficiales para la síntesis de PET nanoestructurado. Las bentonitas fueron homoionizadas mediante un intercambio con iones sodio para darles un carácter hidrófilo, posteriormente, se efectuó un intercambio organofílico con ácido aminododecanoico para darles un carácter organofílico. Se optimizaron las condiciones para llevar a cabo la reacción de hibridación. La espectroscopia infrarroja se utilizó para caracterizar los productos de la síntesis y el análisis térmico indicó que el PET con arcillas organofílicas motiva un desplazamiento de las endotermas de fusión a temperaturas menores, efecto indicativo de pesos moleculares mas elevados en los productos. En el PET con arcilla sódica las endotermas de fusión no desarrollaron cambios respecto al homopolímero. La difracción de rayos-X mostró una desproporción en el plano (011) en los polímeros con arcilla organofílica en relación al homopolímero lo cual se considera indicativo de la hibridación. Los polímeros con arcilla sódica no desarrollaron esta desproporción. Los resultados de dispersión de rayos-X mostraron un máximo de dispersión en ambos tipos de arcillas aunque estos resultados fueron contradictorios respecto de la naturaleza esperada de los productos.

2. Introducción

El poli(etilen tereftalato) [PET] es uno de los polímeros de ingeniería mas importantes a nivel industrial debido a sus propiedades mecánicas, fisicoquímicas y a su alta estabilidad térmica. El PET desarrolla un solo hábito cristalino debido a los impedimentos estéricos moleculares y a la rigidez de sus cadenas. La nanoestructuración de este polímero no se ha podido efectuar de manera totalmente satisfactoria debido a sus características químicas (baja polaridad y monómeros semirígidos), lo que dificulta el proceso de hibridación. Por lo anterior, en este trabajo se estudia la nanoestructuración de este polímero utilizando la forma sódica de la bentonita comparada con una intercambiada con ácido aminododecanoico.

3. Condiciones Experimentales

En la síntesis de PET nanoestructurado se utilizaron bentonitas al 2% en peso, una local (BNaFT) en sus formas sódica y organofílica y dos comerciales; una organofílica (I24TL de Nanocor S.A.) y una sódica (Southern Clay S.A.). La síntesis de PET se realizó en dos etapas. En la primera etapa se prepararon el etilenglicol (Sigma Aldrich) y el dimetil tereftalato (Petrocel) en una proporción de 2:1, utilizando como catalizadores acetato de calcio y trióxido de antimonio. La temperatura se incrementó gradualmente hasta 200 °C y se mantuvo constante por 2 hrs con agitación continua a presión atmosférica. En la segunda etapa, la temperatura se incrementó a 280 °C y se mantuvo constante por 6 hrs. a una presión de vacío de 10^{-4} mm Hg con agitación continua¹. De esta forma se obtuvo el homopolímero de PET. Para obtener los compuestos nanoestructurados, las arcillas se dispersaron en uno de los monómeros durante la primera etapa. La caracterización de los homopolímeros y de los polímeros híbridos se efectuó por medio de varias técnicas experimentales: espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción/dispersión de Rayos X (WAXD/SAXS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM).

4. Discusión de Resultados

En la figura 1(a) se muestran los espectros FTIR del PET y de los materiales nanoestructurados con 2% de bentonitas sódica y organofílica. En estos resultados se observan las bandas correspondientes a las vibraciones de balanceo del anillo aromático en 1109 cm^{-1} , y de estiramiento del grupo $(\text{O}=\text{C})\text{-O}$ localizadas en 1232 cm^{-1} ; así como del grupo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ en 1710 cm^{-1} ², vibraciones típicas del PET, lo que permitió su identificación. No se determinaron diferencias moleculares en los resultados de los polímeros nanoestructurados con respecto al homopolímero, por lo tanto, no se detectaron bandas relacionadas con los silicatos de la arcilla. La figura 1(b) muestra los resultados de análisis térmico del PET y de los materiales nanoestructurados con 2 % en peso de arcilla, en donde se puede observar en general tres endotermas de fusión. En los materiales que contienen arcilla organofílica, ambas endotermas sufren un desplazamiento a temperaturas menores. El desplazamiento de las endotermas se puede adjudicar a los altos pesos moleculares de los productos. Resultados similares fueron reportados por Ou y colaboradores (2003)³. Adicionalmente, en los materiales nanoestructurados con organoarcillas se observa un incremento en la magnitud de la segunda endoterma de fusión en relación al homopolímero.

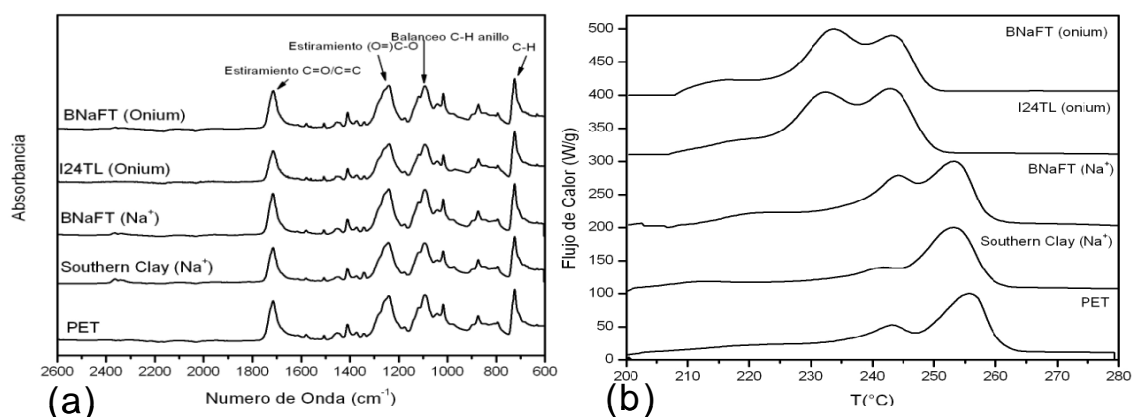


Figura 1. (a) Espectros de Infrarrojo del homopolímero y de los materiales nanoestructurados con 2% de bentonita sódica y organofílica, (b) Trazas de DSC de la fusión del homopolímero de PET y de los materiales nanoestructurados con 2% de la arcilla indicada, ($T_c = 200^\circ\text{C}$, $t_c = 30$ min, velocidad de calentamiento lineal 10°C/min).

El aumento de la segunda endoterma se ha correlacionado con un incremento en ramificaciones secundarias debido al peso molecular⁴. Los materiales nanoestructurados con arcilla sódica desarrollaron un comportamiento térmico similar al observado en el homopolímero. La figura 2(a) muestra los difractogramas de rayos-X del homopolímero y de los materiales nanoestructurados con 2 % de arcilla. Aquí se observa que los materiales nanoestructurados con arcillas sódicas desarrollan también un patrón de difracción similar al que se observa en el homopolímero, con dos planos característicos localizados en 16 y 17.5° en 2θ ⁵. Sin embargo, los materiales nanoestructurados con arcilla organofílica dan lugar a una desproporción del plano (011) respecto al plano (010), lo cual indica una diferencia en los planos cristalinos respecto de la cristalización isotrópica. Wang y colaboradores (2004)⁶ reportaron sin embargo que en el PET nanoestructurado no se presentan cambios en los planos cristalinos. En los materiales nanoestructurados con arcilla organofílica también se observan picos más definidos y estrechos que indican una mayor cristalinidad. La figura 2(b) muestra los resultados de SAXS correspondientes al homopolímero y los materiales nanoestructurados. En el homopolímero se observa un máximo de dispersión aunque poco definido. Las arcillas sódicas tienden a manifestar la misma forma muy probablemente debido al peso molecular mas bajo. En el caso de los híbridos se tiene un máximo de dispersión bien definido, aunque en estos sistemas el máximo se relaciona usualmente con cristales al azar y no con cristales híbridos con arcillas.

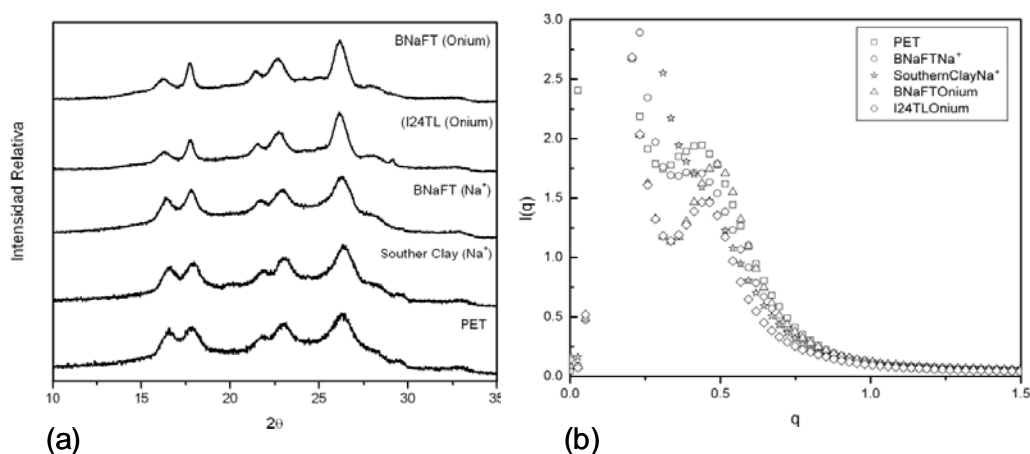


Figura 2. (a) Patrones de difracción de rayos X en ángulos amplios (WAXD) (b) dispersión de rayos X en ángulos bajos (SAXS) del homopolímero de PET y de los materiales nanoestructurados con 2% de la arcilla indicada ($T_c=200^\circ\text{C}$, $t_c=30$ min)

5. Conclusiones

Se llevó a cabo la síntesis de PET con arcillas organofílicas. La técnica de FTIR se utilizó en la identificación de los productos de la síntesis del PET y sus híbridos con arcillas y se determinó la semejanza en los productos. La presencia de arcilla organofílica ocasionó desplazamientos de las endotermas de fusión a temperaturas menores, efecto relacionado a altos pesos moleculares. Los resultados de WAXD indicaron una desproporción de planos cristalinos en los productos con organoarcilla, indicativo de hibridación y de cristalización inducida. Los resultados de SAXS indicaron sin embargo crecimiento lamelar al azar.

Agradecimientos

Se agradece el apoyo de CONACyT, proyecto 39638 y U40177, del FAI/UASLP y del Cuerpo Académico CA36, Ing. de Procesos, FCQ/UASLP.

6. Bibliografía

- ¹ Gümther B. and Zachmann H. G. *Polymer* 24, 1008-1014 (1983)
- ² Kirov K.R. and Ascender H.E, *Macromolecules*, 38, 9258-9265 (2005)
- ³ Ou C.F, *Journal of Polymer Physics*, 41, 2902-2910 (2003)
- ⁴ Medellín-Rodríguez, F. J., Phillips, P. J., Lin, J. S., Campos, R., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 35, 1757-1774 (1997)
- ⁵ Lu X.F. and Hay J.N., *Polymer* 42, 9423-9431 (2001)
- ⁶ Wang Y., Shen C., Li H., Li Q., Chen J., *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 308-314 (2004)