

Estudio térmico de mezclas miscibles e inmiscibles de polímeros

S. M. Nuño Donlucas^{*}

^{*}Depto. de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara.
Blvd. Marcelino García Barragán # 1451, Col. Olímpica, C.P. 44430. Guadalajara,
Jalisco, México. E-Mail. gigio@cencar.udg.mx

1. Resumen

En este trabajo se presenta una revisión de una serie de trabajos sobre mezclas de polímeros (miscibles e inmiscibles) estudiadas recientemente por nuestro grupo de investigación. Se detallan las causas que originan la miscibilidad y la acción de diversos compatibilizantes para reducir la segregación en sistemas inmiscibles.

2. Introducción

Las mezclas de polímeros son un importante clase de materiales por su variedad de propiedades mecánicas, térmicas, ópticas y eléctricas. Al mezclar dos o mas polímeros típicamente se produce una natural separación de los componentes de la mezcla. Esto implica que la miscibilidad es una excepción y lo común es la inmiscibilidad. Por lo tanto, en muchas mezclas hay un alto grado de heterogeneidad y la segregación limita las potenciales aplicaciones debido a la existencia de débiles interfases entre los componentes de la mezcla. Para remediar este inconveniente se han implementado diversas estrategias siendo la adición de un compatibilizante la mas aprovechada a nivel industrial.

En este trabajo se presenta una revisión de estudios recientes, desarrollados por nuestro grupo de investigación, de mezclas miscibles e inmiscibles de polímeros.

3. Condiciones experimentales

Las mezclas se prepararon por disolución en un solvente común o por fusión en una mezcladora de cámara interna (Haake Rheomix 600) o en una extrusora de doble husillo (Leistritz Micro 26 GL/GG-36D). Mezclas de poli(etileno-co-ácido acrílico)

(PEAA)/poli(2-etil 2 oxazolina) (PEOx) se prepararon usando tetrahidrofurano (THF) como solvente. Una mezcla de solventes de THF/dimetil sulfóxido (DMSO) (4 a 1 en relación volumen) se usó para preparar mezclas de PEAA/poli(N-vinil pirrolidona) (PNVP). La poli(vinil fenil cetona hidrogenada) (PVPhKH) se usó como componente común en tres sistemas binarios. Así, la PVPhKH se mezcló con poli(2,6 dimetil-1,4 óxido de fenileno) (PPO), con poli(estireno-co-4 vinil piridina) (PS-co-4VPy) y con PEOx. Para estos tres sistemas binarios se usó cloroformo como solvente. Finalmente se usó THF para preparar mezclas de poli(vinil fenil cetona) (PVPhK) y poli(4 vinil fenol) (P4VPh).

Un ionómero de poli(estireno-co-acrilato de sodio) (PS-co-SAc) fue usado como compatibilizante de mezclas de poliestireno (PS)/poliamida 6 (PA6). La síntesis del PS-co-SAc fue documentada previamente^[1,2]. Por otra parte, copolímeros segmentados de poli(etilén glicol) (PEG)-poli(etilén tereftalato) (PET), PPO-PET y poli(ϵ -caprolactona) (PCL)-PET se usaron para compatibilizar mezclas de poli(vinil acetato) (PVAc)/PET, PS/PET y policarbonato (PC)/PET, respectivamente. La síntesis de los copolímeros segmentados de PEG-PET^[3], PPO-PET^[4] y PCL-PET^[5] fue descrita detalladamente en trabajos previos.

4.- Resultados y discusión

El criterio mas ampliamente aceptado para determinar si una mezcla de polímeros es miscible es el que la mezcla experimente una sola temperatura de transición vítrea. Si en todo el intervalo de composiciones las mezclas cumplen este criterio se dice que el sistema es totalmente miscible. En caso contrario se detectan sólo “ventanas” de miscibilidad. La serie de sistemas estudiados: PEAA/PEOx^[6], PEAA/PNVP^[7], PVPhKH/PPO^[8], PVPhKH/PEOx^[9], PVPhKH/PS-co-4VPy^[10] y PVPhK/P4VPh^[11] satisfacen plenamente el requisito de una sola T_g para amplios intervalos de composición, por lo que se acepta que son miscibles. La evaluación de la temperatura de transición vítrea puede realizarse fácilmente con técnicas tales como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis térmico dinamomecánico (DMTA). Estas técnicas fueron aprovechadas en la serie de trabajos mencionados^[6-11]. Para lograr que una mezcla sea

miscible es necesario, para polímeros que tienen grupos químicos complementarios, que se desarrollen una serie de heterocontactos positivos. En todos los sistemas estudiados se encontró evidencia de la formación de enlaces de hidrógeno entre grupos hidroxilo-amida^[6,7,9], hidroxilo-éter^[8], hidroxilo-piridina^[10] e hidroxilo-carbonilo^[11]. En un estudio reciente se adicionaron nanotubos de carbono (CNTs) (en 1 o 5% peso respecto a la cantidad total de polímeros) a mezclas de PEAA/PEOx y no se detectó cambios en el comportamiento de fases previamente reportado. Esto es, la matriz formada por esta mezcla miscible no desarrolla segregación por la adición de los CNTs y aún se detectó evidencia de la formación de enlaces de hidrógeno^[12].

Por otra parte, las mezclas de PS y PA6 son inmiscibles. En estas mezclas se aprovecha la dureza del PS y la ductibilidad del PA6. La adición de sólo 3 % peso del ionómero de PS-co-SAc a las mezclas de PS/PA6 produce drásticos cambios, no sólo el tamaño de partícula de la fase dispersa se reduce^[13], si no que la deformación al rompimiento y el módulo de Young se incrementan^[14]. Este comportamiento sugiere fuertemente que el PS-co-SAc es un buen compatibilizante de estas mezclas.

El PET es inmiscible al mezclarse con cualquiera de los siguientes polímeros: PVAc, PS o PC. La adición de copolímeros segmentados de PEG-PET, PPO-PET o PCL-PET a las mezclas de PVAc/PET, PS/PET y PC/PET, respectivamente, origina disminuciones en el tamaño de partícula (siendo este efecto de moderado a débil)^[15]. Destaca que se alcanza miscibilidad cuando se adiciona el copolímero PCL-PET a las mezclas de PC/PET^[16]. Este resultado sugiere que los copolímeros segmentados a base de PET también son buenos candidatos para ser usados como compatibilizantes en mezclas de PET y PEG o PPO o PCL.

5.- Conclusiones

En mezclas binarias es crucial la formación de interacciones específicas para lograr miscibilidad. Al respecto destacan los enlaces de hidrógeno por presentarse en diversos sistemas miscibles. No obstante, la pura existencia de dichos enlaces no asegura miscibilidad, también es necesario considerar la masa molar de los componentes de la mezcla, la temperatura y la composición.

El ionómero de PS-co-SAc y varios copolímeros segmentados que contienen PET reducen el grado de segregación de mezclas de PS/PA6 y de diversos sistemas binarios que contienen PET como componente común, respectivamente.

6. Referencias

- [1] S. Nuño-Donlucas, A. I. Rhoton, S. Corona-Galván, J. E. Puig, E. W. Kaler. *Polymer Bulletin* **30** (2), 207-214 (1993).
- [2] S. M. Nuño-Donlucas, L. A. Díaz-Nájera, R. González-Núñez, M. A. Martínez-Rico, J. E. Puig. *J. Appl. Polym. Sci.* **66** (5), 879-889 (1997).
- [3] B. García Gaitán, M. del P. Pérez González, A. Martínez Richa, G. Luna Bárcenas, S. M. Nuño-Donlucas. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **42** (17), 4448-4457 (2004).
- [4] B. García-Gaitán, M. del P. Pérez González, M. C. Zárate Acevedo, A. Martínez Richa, G. Luna-Bárcenas, S. M. Nuño-Donlucas. *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 2124 (2006).
- [5] P. Laurienzo, B. Immirzi, M. Malinconico. *Macromol. Mater. Eng.*, 286 (4), 248-253 (2001).
- [6] S. Nuño-Donlucas, L. C. Cesteros, J. E. Puig, I. Katime. *Macromol. Chem. Phys.*, 202 (5), 663-671 (2001).
- [7] S. Nuño-Donlucas, J. Puig, I. Katime. *Macromol. Chem. Phys.*, **202** (16), 3106-3111 (2001).
- [8] M. Maldonado-Santoyo, S. M. Nuño-Donlucas, L. C. Cesteros, I. Katime. *J. Appl. Polym. Sci.*, **91** (3), 1887-1892 (2004).
- [9] M. Maldonado-Santoyo, C. Ortiz-Estrada, G. Luna-Bárcenas, I. C. Sanchez, L. C. Cesteros, I. Katime, S. M. Nuño-Donlucas. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **42** (4), 636-645 (2004).
- [10] M. Maldonado-Santoyo, L. C. Cesteros, I. Katime, S. M. Nuño-Donlucas. *Polymer* **45** (16), 5591-5596 (2004).
- [11] M. Rodríguez-Castro, L. C. Cesteros, I. Katime, S. M. Nuño Donlucas. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **44** (17), 2404-2411 (2006).
- [12] V. H. Antolín-Cerón, S. Gómez-Salazar, V. Soto, M. Ávalos-Borja, S. M. Nuño-Donlucas. Aceptado en *Journal Applied Polymer Science*. Abril 2007.
- [13] H. Rodríguez-Ríos, S. M. Nuño-Donlucas, J.E. Puig, R. González-Núñez and P. C. Schulz. *J. Appl. Polym. Sci.*, **91** (3), 1736-1745 (2004).
- [14] M. E. Villarreal, M. Tapia, S. M. Nuño-Donlucas, J. E. Puig and R. González-Núñez. *J. Appl. Polym. Sci.*, **92** (4), 2545-2551 (2004).
- [15] Beatriz García Gaitán. Tesis de Doctorado en Ciencias en Ing. Química: “Influencia de copolímeros segmentados tipo éter-éster en mezclas inmiscibles que contienen poli(tereftalato de etilo)”. Universidad de Guadalajara, México (2005).
- [16] Pedro Ortega Gudiño. Tesis de Maestría en Ciencias en Ing. Química: “Influencia del poli(ϵ -caprolactona-co-tereftalato de etilo) en el comportamiento de fases de mezclas binarias de poli(tereftalato de etilo) y policarbonato”. Universidad de Guadalajara, México (2003).