

**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA**



TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**SÍNTESIS DE POLIÉSTERES BIODEGRADABLES DERIVADOS DEL ÁCIDO
TEREFTÁLICO Y ÁCIDO ADÍPICO CON 1,4-BUTANODIOL.**

*Trabajo Especial de Grado presentado ante la
ilustre Universidad Central de Venezuela por
el Br. Francisco Antonio Armas Pacheco, para
optar al título de Licenciado en Química.*

Tutor:

Dr. Carlos Chinaa

Caracas; mayo de 2014

Los abajo firmantes designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: “**SÍNTESIS DE POLIÉSTERES BIODEGRADABLES DERIVADOS DEL ÁCIDO TEREFTÁLICO Y ÁCIDO ADÍPICO CON 1,4-BUTANODIOL.**” Presentado por el *Br. Francisco Antonio Armas Pacheco*, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al Título de Licenciado en Química

Dr. Carlos Chinaea
(Tutor)

Dra. María Rodríguez
(Jurado)

Dra. María Lupe Márquez
(Jurado)

SÍMBOLOS Y ACRÓNIMOS.

PBA	Poli(Butilén Adipato)
PBT	Poli(Butilén Tereftalato)
PBAT	Poli(Butilén Adipato-co-Tereftalato)
BDO	1,4-Butanodiol
TBT	Tetrabutóxido de Titanio
PET	Poli(Etilén Tereftalato)
Tf	Temperatura de fusión
Tg	Temperatura de transición vítrea
DSC	Calorimetría de Barrido Diferencial (<i>DSC, Differential Scanning Calorimetry</i>)
TGA	Análisis Termogravimétrico (<i>TGA, Termogravimetric Analysis</i>)
RMN	Resonancia Magnética Nuclear (<i>¹H-RMN, Protones; ¹³C-RMN, Carbono 13</i>)
FTIR	Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier

RESUMEN

Los polímeros biodegradables son una de las maneras más prometedoras para reemplazar polímeros no degradables. Pero, para ser una alternativa real a los polímeros sintéticos clásicos y encontrar aplicaciones, las propiedades de biopolímeros tienen que ser estudiadas y mejoradas. La mezcla de poliésteres alifáticos y aromáticos no solo mejora las propiedades mecánicas del poliéster alifático y conserva la biodegradabilidad, sino que también permite controlar la velocidad de degradación mediante la variación de las composiciones de los homopolímeros en el copolímero. En la presente investigación se elaboraron copoliésteres alifáticos-aromáticos biodegradables basados en 1,4-butanodiol y diferentes cantidades de unidades adípicas y tereftálicas a partir de policondensación en fundido de la mezcla de homopolímeros. Una serie de copoliésteres alifáticos-aromáticos, poli(butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT), se sintetizaron a partir de sus respectivos homopolímeros mediante policondensación en fundido, los cuales fueron preparados a través de la esterificación directa del ácido tereftálico o ácido adípico con 1,4-butanodiol (BDO), con tetrabutóxido de titanio (TBT) como catalizador. La estructura de los poliésteres fue verificada mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y resonancia magnética nuclear de carbono trece y de protones ($^{13}\text{CRMN}$ y $^1\text{HRMN}$). A los copoliésteres preparados del PBAT, con cantidades de PBT del 10 al 90 en peso, se le determinó la relación molar de los homopolímeros incorporados mediante $^1\text{HRMN}$ y se verificó mediante FTIR. Además se analizaron mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Se encontró que la síntesis mediante la esterificación directa de estos ácidos con 1,4-Butanodiol es factible, sin embargo, genera principalmente poliésteres no cristalinos. Además la copolimerización de estos homopolímeros se realizó con éxito, obteniéndose el copoliéster PBAT con proporciones del 8% al 69% molar del poliéster PBT.

ÍNDICE

Contenido

	Pág.
RESUMEN	ii
ÍNDICE	iii
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABLAS.....	ix
1.- INTRODUCCIÓN	1
2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1.- Polímeros	3
2.1.1.- Estructura física: estado amorfo y estado cristalino.....	4
2.1.2.- <i>Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión.</i>	5
2.1.3.- Polímeros Biodegradables	8
2.2.- Poliésteres.....	9
2.2.1. - Poliésteres alifáticos	11
2.2.2.- Poliésteres Aromáticos	14
2.3.- Síntesis de poliésteres.....	18
2.3.1. - Esterificación directa:	19
2.3.2. - Transesterificación:	21
2.3.2. - Acilación:.....	23
2.4.-Copolímero	23
2.5.- Copolimerización	26

2.6. - Poli(butilén adipato-co-tereftalato): Propiedades y biodegradabilidad	27
3.- OBJETIVOS.....	30
3.1.- Objetivo General.....	30
3.2.- Objetivos Específicos	30
4. – METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.	31
4.1. Reactivos y solventes.....	31
4.2. Análisis Realizados: Equipos utilizados.	32
4.3. Esterificación de los ácidos:	34
4.4. <i>Preparación de tetrabutóxido de titanio (Ti(OBu)₄):</i>	35
4.5. <i>Poliesterificación de los ácidos con 1,4-butanodiol:</i>	36
4.6. <i>Copolimerización de los poliésteres:</i>	38
5. - RESULTADOS Y DISCUSIONES.	40
5.1. Síntesis del catalizador.	40
5.2. Síntesis de los poliésteres.....	42
5.2.1 Esterificación de los ácidos	42
5.2.2. Policondensación.....	43
5.3. Copolimerización.....	56
5.3.1. Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR):.....	57
5.3.2. Analisis de resonancia magnetica nuclear de protones (H ¹ RMN).	66
5.3.3. Analisis termogravimetrico (TGA).	69
5.3.4. Calorimetria diferencial de barrido (DSC).	72
6.- CONCLUSIONES.	75
7.- RECOMENDACIONES.	76

8.- APÉNDICE.....	77
9.- ANEXOS.....	78
10.- BIBLIOGRAFÍA.	86

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA : SISTEMAS: AMORFO (A), SEMICRISTALINO (B) Y CRISTALINO (C).....	5
FIGURA : VARIACIÓN DEL VOLUMEN ESPECÍFICO EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA PARA: A) UN POLÍMERO CRISTALINO Y B) UN POLÍMERO AMORFO.	6
FIGURA : REACCIONES GENERALIZADAS DE POLIESTERIFICACIÓN	9
FIGURA : UNIDADES REPETITIVAS DE A)POLI(HIDROXIÁCIDOS) Y B)POLI(ALQUILENDICARBOXILATOS)	10
FIGURA : UNIDAD REPETITIVA DEL <i>POLI(BUTILÉN ADIPATO) (PBA)</i>	14
FIGURA : UNIDAD REPETITIVA DEL <i>POLI(ETILÉN TEREFALATO) (PET)</i>	16
FIGURA : UNIDAD REPETITIVA DEL <i>POLI(BUTILÉN TEREFALATO) (PBT)</i>	17
FIGURA : MECANISMO GENERAL PARA LA SÍNTESIS DE POLIÉSTERES.....	19
FIGURA : REACCIONES DE ESTERIFICACIÓN DIRECTA.	20
FIGURA : REACCIONES DE TRANSESTERIFICACIÓN.....	22
FIGURA : ESTRUCTURA QUÍMICA DE LA UNIDAD REPETITIVA DEL PBAT	27
FIGURA : EQUIPO FTIR NEXUS 470 THERMONICOLET.....	32
FIGURA : EQUIPO TGA 6 PERKIN ELMER.	33
FIGURA : EQUIPO DSC 7 PERKIN ELMER	33
FIGURA : APARATO DE DESTILACIÓN PARA LA ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS.	34
FIGURA : REACCIÓN DE ESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS ADÍPICO Y TEREFÁLICO.	35
FIGURA : REACCIÓN DE FORMACIÓN DEL TETRABUTÓXIDO DE TITANIO.	36
FIGURA : DISPOSITIVO EXPERIMENTAL PARA LA POLIESTERIFICACIÓN.	36
FIGURA : POLIESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO TEREFÁLICO CON 1,4-BUTANODIOL.	37
FIGURA : COPOLIMERIZACIÓN DE LOS POLIÉSTERES; FORMACIÓN DEL PBAT	39
FIGURA : MECANISMO DE ESTERIFICACIÓN DEL ÁCIDO TEREFÁLICO CON 1,4-BUTANODIOL ASISTIDA POR EL CATALIZADOR TETRABUTÓXIDO DE TITANIO [22] [23] [24].	40
FIGURA : ESPECTRO DE INFRARROJO DE TETRABUTÓXIDO DE TITANIO.	41
FIGURA : ANÁLISIS DE FTIR PARA EL PBA.	44
FIGURA : ESPECTRO DE ¹ HRMN DEL POLIÉSTER PBA	45
FIGURA : ASIGNACIÓN DE PROTONES Y CARBONOS DEL PBA PARA LOS ESPECTROS DE RMN	46
FIGURA : ESPECTRO DE ¹³ CRMN DEL POLIÉSTER PBA.....	47
FIGURA : TERMOGRAMA DE TGA DEL POLIÉSTER PBA.	48

FIGURA : TERMOGRAMA DE DSC DEL POLIÉSTER PBA	49
FIGURA : ANÁLISIS DE FTIR PARA EL PBT	50
FIGURA : ESPECTRO DE ¹ HRMN DEL POLIÉSTER PBT	51
FIGURA : ASIGNACIÓN DE PROTONES Y CARBONOS DEL PBT PARA LOS ESPECTROS DE RMN	52
FIGURA : ESPECTRO DE ¹³ CRMN DEL POLIÉSTER PBT	53
FIGURA : TERMOGRAMA DE TGA DEL POLIÉSTER PBT.	54
FIGURA : TERMOGRAMA DE DSC DEL POLIÉSTER PBT	55
FIGURA : SEÑALES EL ESPECTRO DE INFRARROJO (FTIR) PARA EL COPOLIÉSTER PBAT-1	58
FIGURA : ESPECTROS DE INFRARROJO DE LAS DISTINTAS MEZCLAS DEL COPOLIÉSTERES DE PBAT.	59
FIGURA : PBAT-1 (PBT/PBA 10/90). PICOS 1731 cm^{-1} Y 1710 cm^{-1} , CARBONILO ALIFÁTICO Y AROMÁTICO RESPECTIVAMENTE.	60
FIGURA : PBAT-2 (PBT/PBA 30/70). PICOS 1731 cm^{-1} Y 1713 cm^{-1} , CARBONILO ALIFÁTICO Y AROMÁTICO RESPECTIVAMENTE.	61
FIGURA : PBAT-3 (PBT/PBA 50/50). PICOS 1733 cm^{-1} Y 1716 cm^{-1} , CARBONILO ALIFÁTICO Y AROMÁTICO RESPECTIVAMENTE.	62
FIGURA : PBAT-4 (PBT/PBA 70/30). PICOS 1734 cm^{-1} Y 1716 cm^{-1} CARBONILO ALIFÁTICO Y AROMÁTICO RESPECTIVAMENTE.	63
FIGURA : PBAT-5 (PBT/PBA 90/10). PICOS 1733 cm^{-1} Y 1714 cm^{-1} , CARBONILO ALIFÁTICO Y AROMÁTICO RESPECTIVAMENTE.	64
FIGURA : ASIGNACIÓN DE SEÑALES DE ¹ HRMN DE LOS COPOLIÉSTERES	66
FIGURA : ESPECTRO DE ¹ HRMN DEL COPOLIÉSTER PBAT-1	66
FIGURA : ESPECTRO DE ¹ HRMN DEL COPOLIÉSTER PBAT-2	67
FIGURA : ESPECTRO DE ¹ HRMN DEL COPOLIÉSTER PBAT-3	67
FIGURA : ESPECTRO DE ¹ HRMN DEL COPOLIÉSTER PBAT-5	68
FIGURA : TERMOGRAMA DE LOS COPOLIÉSTERES PREPARADOS (TGA)	70
FIGURA : TERMOGRAMA DE LA DERIVADA %PESO RESPECTO A LA TEMPERATURA.	71
FIGURA : TERMOGRAMA DE LOS COPOLIÉSTERES PREPARADOS (DSC)	73
FIGURA : ESPECTRO DE INFRARROJO DEL COPOLIÉSTER PBAT-1	78
FIGURA : ESPECTRO DE INFRARROJO DEL COPOLIÉSTER PBAT-2	79
FIGURA : ESPECTRO DE INFRARROJO DEL COPOLIÉSTER PBAT-3	79
FIGURA : ESPECTRO DE INFRARROJO DEL COPOLIÉSTER PBAT-4	80
FIGURA : ESPECTRO DE INFRARROJO DEL COPOLIÉSTER PBAT-5	80
FIGURA : TERMOGRAMA DE TGA DEL COPOLIÉSTER PBAT-1	81
FIGURA : TERMOGRAMA DE TGA DEL COPOLIÉSTER PBAT-2	81
FIGURA : TERMOGRAMA DE TGA DEL COPOLIÉSTER PBAT-3	82
FIGURA : TERMOGRAMA DE TGA DEL COPOLIÉSTER PBAT-4	82
FIGURA : TERMOGRAMA DE TGA DEL COPOLIÉSTER PBAT-5	83

FIGURA : TERMOGRAMA DE DSC DEL COPOLIÉSTER PBAT-1	83
FIGURA : TERMOGRAMA DE DSC DEL COPOLIÉSTER PBAT-2	84
FIGURA : TERMOGRAMA DE DSC DEL COPOLIÉSTER PBAT-3	84
FIGURA : TERMOGRAMA DE DSC DEL COPOLIÉSTER PBAT-4	85
FIGURA : TERMOGRAMA DE DSC DEL COPOLIÉSTER PBAT-5	85

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA : TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA Y DE FUSIÓN DE POLÍMEROS DE USO FRECUENTE.	8
TABLA : SOLVENTES Y REACTIVOS UTILIZADOS	31
TABLA : REACCIÓN DE POLIESTERIFICACIÓN DE LOS ÁCIDOS ADÍPICO Y TEREFTÁLICO.	37
TABLA : PROPORCIÓN DE HOMOPOLIÉSTERES Y CANTIDADES RESPECTIVAS DE REACTIVOS EN LA COPOLIMERIZACIÓN.	38
TABLA : POLICONDENSACIÓN DE LOS ÁCIDOS.	43
TABLA : ASIGNACIÓN DE SEÑALES PARA EL ESPECTRO DE $^1\text{HRMN}$ DEL PBA	46
TABLA : ASIGNACIÓN DE LAS SEÑALES PARA EL ESPECTRO DE C^{13}RMN DEL PBA	47
TABLA : ASIGNACIÓN DE SEÑALES DE $^1\text{HRMN}$ PARA EL PBT	52
TABLA : ASIGNACIÓN DE LAS SEÑALES PARA EL ESPECTRO DE $^{13}\text{CRMN}$ DEL PBT	54
TABLA : COPOLIESTERIFICACIÓN	57
TABLA : SEÑALES DE INFRARROJO CARACTERÍSTICAS DE LOS COPOLIÉSTERES.	65
TABLA : ASIGNACIÓN DE SEÑALES DE $^1\text{HRMN}$ PARA LOS COPOLIÉSTERES.	68
TABLA : RELACIÓN MÁSICA Y MOLAR DE LOS COPOLIÉSTERES	69
TABLA : TEMPERATURAS DE DEGRADACIÓN Y PÉRDIDAS DE MASA.	72

1.- INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el aumento de los volúmenes de residuos de plástico (como los envases industriales, abono agrícola, y los materiales de embalaje de corta vida) han sido causantes de serios problemas ambientales. Por otro lado, los polímeros biodegradables disponibles actualmente no poseen la versatilidad de los polímeros de uso común no biodegradables y su cantidad es limitada. Con la creciente conciencia de los problemas ambientales provocados por los productos de plástico desechados, se están llevando a cabo muchos estudios sobre los polímeros biodegradables y se han desarrollado rápidamente.

Los poliésteres alifáticos constituyen la familia de polímeros sintéticos con importantes aplicaciones como materiales degradables. En general, poliésteres alifáticos derivados de dioles y ácidos dicarboxílicos tienen propiedades mecánicas y térmicas bajas, y por consiguiente la aplicabilidad de este tipo de polímero es limitada. Por el contrario, poliésteres con unidades aromáticas tienen excelentes propiedades físicas y mecánicas en comparación con poliésteres alifáticos relacionados, pero parecen ser muy resistentes al ataque de bacterias y hongos en condiciones ambientales. Es por eso que ha cobrado importancia el empleo de combinaciones de polímeros y su estudio para compensar propiedades y obtener materiales con propiedades mejoradas en comparación con los polímeros puros, ya que puede lograrse un balance entre las propiedades reológicas de un componente y las propiedades mecánicas del segundo componente, por ejemplo [1]. Entre ellos gran interés ha sido dado a investigaciones sobre copolímeros alifáticos/aromáticos, que están diseñados para combinar la biodegradabilidad de la unidad alifática con las propiedades físicas beneficiosas de unidad aromática. Tales polímeros se convierten en biomasa o el dióxido de carbono y agua por los

microorganismos en su ambiente, de modo que puedan contribuir activamente a la solución de los problemas de residuos.

El poli(butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT) es un copoliéster biodegradable, formado por la mezcla de poli(butilén adipato) (PBA) y poli(butilén tereftalato) (PBT). Las propiedades y comportamiento biodegradable depende de la proporción de los poliésteres, obteniéndose una menor velocidad de degradación del PBAT al incrementarse la fracción del poliéster aromático PBT debido a que los segmentos alifáticos son metabolizados más rápidamente por los microorganismos durante la degradación [2]. El empleo de este copoliéster resulta de utilidad comercial debido a que se obtiene un material con propiedades similares a la de los plásticos de uso común, como el PET o PBT, que junto a la biodegradabilidad permite su uso en mayor cantidad de aplicaciones, como: empaques flexibles de alta resistencia mecánica, envases contenedores de líquidos, etc. [2]. Adicionalmente, tomando en cuenta que la variedad de materiales biodegradables es limitada en comparación con los polímeros no biodegradables de uso común, el PBAT resulta ser una alternativa a estos materiales no biodegradables.

En este trabajo se realizó la síntesis de poliésteres, derivados del ácido tereftálico y ácido adípico con 1,4-butanodiol los cuales fueron posteriormente copolimerizados, con diferentes proporciones de los homopolíésteres con el fin de tener un material de partida para posteriores modificaciones y establecer posibles aplicaciones.

2.- REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1.- Polímeros

La mayoría de las sustancias orgánicas presentes en la materia viva, como las proteínas, la madera, la quitina, el caucho y las resinas, son polímeros; también lo son muchos materiales sintéticos como los plásticos, las fibras, los adhesivos, el vidrio y la porcelana. Los polímeros o macromoléculas son moléculas que se forman a partir de unidades moleculares más simples llamadas monómeros, los que se unen mediante enlaces covalentes [3].

La longitud de la cadena del polímero viene determinada por el número de unidades que se repiten en la cadena. Esto se llama grado de polimerización, en muchos casos el grado de polimerización es muy grande, obteniéndose polímeros de alto peso molecular. En un determinado polímero, si todas las unidades estructurales son idénticas este se llama homopolímero, pero si este procede de dos o más monómeros recibe el nombre de copolímero [3].

Básicamente existen dos tipos de reacciones de polimerización [4]:

- a) La polimerización en cadena o poliadición transcurre mediante la adición continuada de monómero a una cadena en crecimiento, que contiene un extremo activado hasta el momento de su terminación. En la reacción no hay pérdida de materia por lo que la unidad repetitiva del polímero y el monómero presentan idéntica estequiometría. El proceso consta de tres etapas básicas: iniciación, propagación y terminación.
- b) La polimerización por etapas o policondensación transcurre mediante reacción entre

grupos funcionales, usualmente de distinta naturaleza, y por lo general con eliminación de una molécula pequeña. El polímero resultante contiene en su unidad repetitiva el grupo funcional resultante de la reacción de los grupos funcionales. Este procedimiento es más lento y complicado que el de adición, y suele dar lugar en general a polímeros de menor tamaño molecular.

En muchos casos el grado de polimerización es muy grande, obteniéndose polímeros de alto peso molecular también llamados macromoléculas. Muchas propiedades de las macromoléculas dependen de su alto peso molecular y de la interacción de sus largas cadenas. Entre estas propiedades pueden citarse: la viscosidad (fundido), dureza, densidad, temperatura de fusión y de transición vítrea, resistencia al impacto, elasticidad, resistencia a la tensión, flexibilidad [3].

2.1.1.- Estructura física: estado amorfo y estado cristalino.

Los términos cristalino y amorfo se utilizan normalmente para indicar las regiones ordenadas y desordenadas de los polímeros, respectivamente. La Figura 1 muestra un esquema de un sistema amorfo, uno semicristalino y otro cristalino. En estado sólido algunos polímeros son completamente amorfos, otros son semicristalinos y, dependiendo de las condiciones de cristalización, un polímero con capacidad de cristalizar puede ser amorfo o semicristalino. Con frecuencia se utiliza el término cristalino en lugar de semicristalino, aunque ningún polímero es completamente cristalino [5].

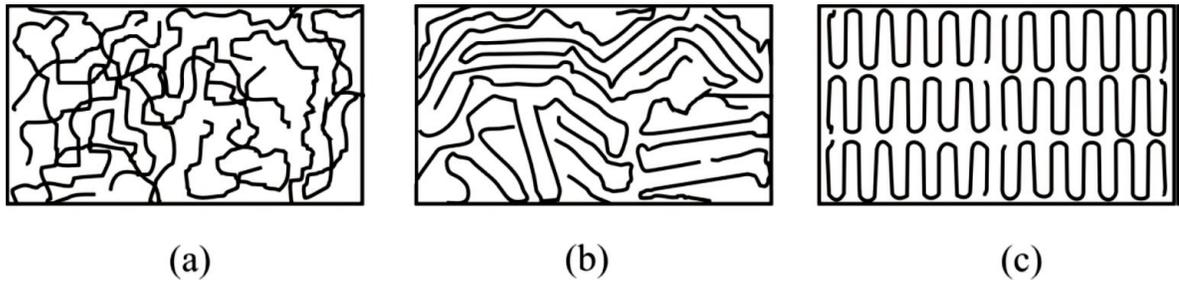


Figura 1: Sistemas: amorfo (a), semicristalino (b) y cristalino (c).

Los polímeros con capacidad de cristalizar son aquellos cuyas moléculas son química y geoméricamente regulares en su estructura. Las irregularidades ocasionales, tales como las ramificaciones de la cadena, o la copolimerización de una pequeña cantidad de otro monómero limitan el alcance de la cristalización, pero no evitan que ocurra. Por el contrario, los polímeros no cristalinos típicos son aquellos en los que existe una clara irregularidad en la estructura [6].

2.1.2.- Temperatura de transición vítrea y temperatura de fusión.

Muchos polímeros pueden presentar diferentes propiedades dependiendo de la temperatura. Así un elastómero puede transformarse en un vidrio termoplástico si la temperatura desciende por debajo de su temperatura de transición vítrea. A temperaturas suficientemente bajas todos los polímeros son sólidos rígidos y duros; si la temperatura aumenta, cada polímero puede obtener la energía térmica necesaria para que sus cadenas puedan moverse libremente con lo cual el polímero se comporta como un líquido viscoso [6].

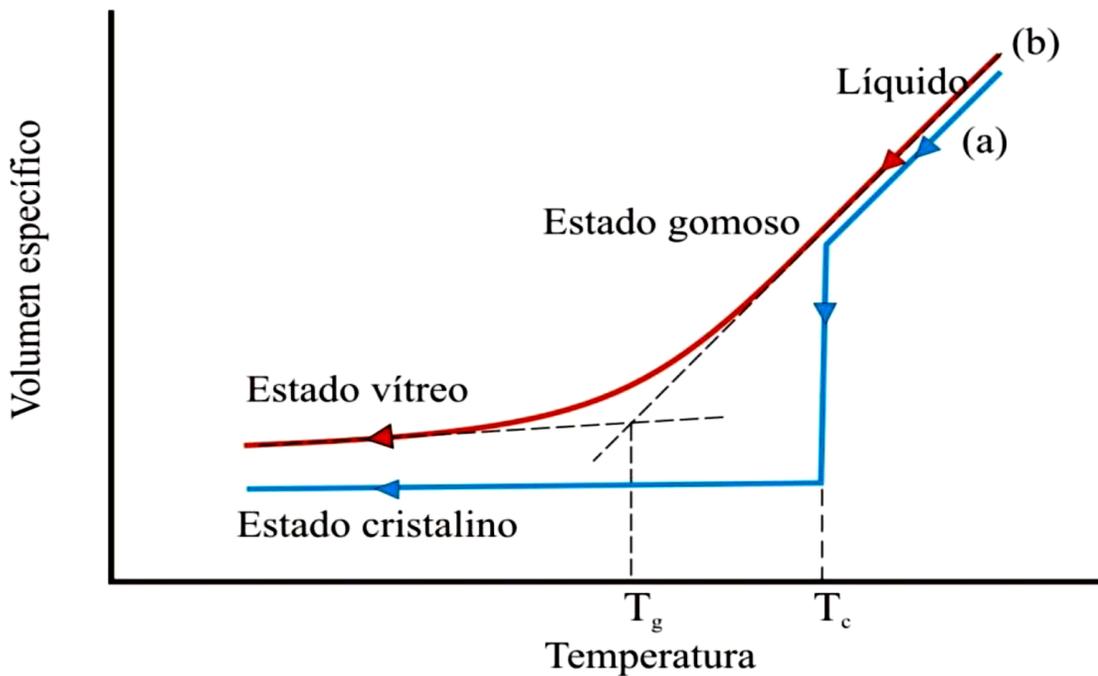


Figura 2: Variación del volumen específico en función de la temperatura para: a) un polímero cristalino y b) un polímero amorfo.

El polímero *a* de la Figura 2 es un material con capacidad de cristalizar y presenta una temperatura de cristalización, T_c , a la que se produce un cambio de fase desde el estado fundido amorfo al estado sólido cristalino, y una temperatura de fusión, T_f , muy próxima a la temperatura de cristalización cuando la transición se realiza desde el estado sólido al fundido. Las moléculas de polímero que poseen una estructura muy compleja e irregular (ramificaciones, fuertes interacciones entre cadenas, etc.) presentan viscosidades muy elevadas en el estado líquido. Cuando estas moléculas se enfrían, a la temperatura a la que cabría esperar que el estado cristalino fuese más estable que el amorfo, la viscosidad de las moléculas es demasiado elevada, y/o su geometría demasiado compleja para adquirir una conformación cristalina. De modo que, en estos casos, en el estado sólido persiste la conformación desordenada típica de los líquidos. Es el caso del polímero amorfo (*b*) representado en la Figura 2 en el que, como se puede ver, la disminución del volumen específico se produce de forma gradual con la

temperatura. En estos polímeros existe una temperatura, la temperatura de transición vítrea, T_g , a partir de la cual el material sufre un marcado cambio de propiedades [6].

La temperatura a la que las cadenas adquieren suficiente energía para desplazarse con respecto a otras, es la temperatura de transición del estado vítreo, conocida con las siglas T_g por su nombre en inglés: *glassy temperature*. Termodinámicamente, se puede representar tal transición como un cambio de fase en la que la temperatura del polímero permanece constante ante un aporte de calor. A temperaturas por encima de la T_g segmentos relativamente grandes de 10 o 50 unidades de repetición se pueden mover con libertad en movimientos conjuntos, logrando modificar su conformación, mientras que por debajo de esta temperatura los movimientos quedan limitados a segmentos muy pequeños, impidiendo una reorganización. Por debajo de la temperatura de transición vítrea (estado vítreo), los polímeros amorfos tienen muchas de las propiedades asociadas con los vidrios inorgánicos ordinarios, incluida la rigidez, fragilidad y transparencia. Mientras que por encima de su T_g los polímeros amorfos se comportan como cauchos o elastómeros. Es importante tener presente que si la aplicación del polímero exige que posea rigidez a temperatura ambiente (por ejemplo, si va a utilizarse para construir tuberías o envases), debe cumplirse que $T_g \geq T_{\text{ambiente}}$. No obstante, si la T_g del polímero es demasiado grande esto dificulta el procesado del polímero [6].

El término temperatura de fusión se debe emplear sólo para los polímeros cristalinos o semicristalinos. En el caso de los polímeros amorfos, a temperaturas por encima de la T_g las cadenas adquieren mayor movilidad, llegando a hacerse fluidas, si bien realmente no hay fusión, por lo que se habla de intervalo de reblandecimiento y estrictamente hablando no se puede decir que el polímero se encuentra fundido. Los polímeros cristalinos pueden presentar también temperatura de transición vítrea pues la cristalización sólo ocurre hasta una cierta extensión y siempre habrá regiones amorfas en un polímero sólido. Hasta cierto punto las propiedades de los polímeros cristalinos dependerán de si las regiones amorfas residuales se encuentran en el estado vítreo (por debajo de T_g) o en el estado

caucho (por encima de la T_g). La Tabla 1 muestra las temperaturas de transición vítrea y de fusión de varios polímeros de uso frecuente [6].

Tabla 1: Temperatura de transición vítrea y de fusión de polímeros de uso frecuente.

Polímero	T_g (°C)	T_m (°C)
Poli(etileno)	-125	140
Poli(cloruro de vinilo)	81	---
Poli(óxido de etileno)	-56	66
Poli(etilén tereftálato)	29	270
Poli(metacrilato de metilo)	102	---
Nailon 6,6	50	265
Politetrafluoroetileno	-113	327
Polibutadieno cis	-108	148
Poliisopreno (trans)	-67	74
Poliisopreno (cis)	-75	28

2.1.3.- Polímeros Biodegradables

Debido a las distintas aplicaciones en el campo de la medicina, así como su comportamiento amigable con el medio ambiente, los polímeros biodegradables han adquirido gran importancia en las últimas décadas. El polímero biodegradable es definido como un material que es degradado y metabolizado a dióxido de carbono y agua por microorganismos (bacterias, hongos, etc.) en condiciones ambientales en una escala de tiempo razonablemente corta. En la actualidad, el principal grupo de materiales biodegradables lo forma la familia de los poliésteres. Estos polímeros son usados a gran escala, en aplicaciones masivas, y en áreas donde el margen de consumo es menor y más especializadas.

2.2.- Poliésteres

Los poliésteres constituyen un importante grupo de polímeros que contienen el grupo funcional éster en la cadena principal (-COO-) [4]. El término poliéster se refiere a un compuesto químico que contiene muchos grupos éster en cada molécula. En la práctica, normalmente se refiere a materiales poliméricos que contienen el grupo funcional éster como componente estructural mayoritario de las cadenas principales de las macromoléculas de las que el polímero está compuesto. El término no es normalmente aplicado a polímeros que contienen los grupos éster como sustituyentes en la cadena principal, como el triacetato de celulosa, poli(vinil acetato) o poli(metilacrilato), o dentro de cortas cadenas laterales. Los poliésteres pueden ser producidos por la esterificación directa de un diácido con un diol o por autocondensación de un ácido hidroxicarboxílico en medio ácido muy fuerte. [3]

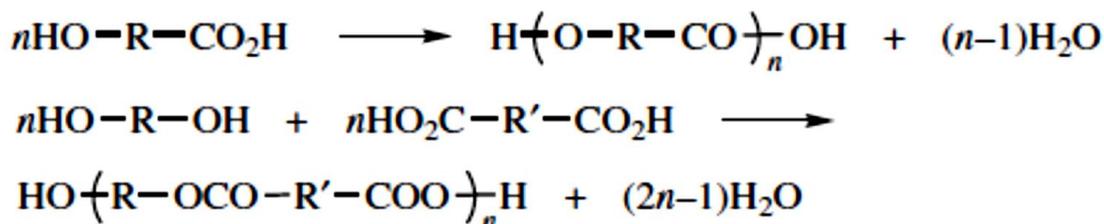


Figura 3: Reacciones generalizadas de poliesterificación

La poliesterificación, como muchas polimerizaciones en etapas, es una reacción en equilibrio (igual que la esterificación), por lo que debe eliminarse el agua continuamente para lograr conversiones altas y pesos moleculares altos. El control de temperatura de la reacción es importante para minimizar las reacciones colaterales como la deshidratación del diol o la hidrólisis del producto. Otras reacciones colaterales reportadas incluyen la deshidratación entre los grupos alcoholes terminales, la descarboxilación del monómero diácido, la deshidratación de los grupos carboxílicos extremos y la polimerización de las

olefinas formadas por estas reacciones colaterales. Las reacciones colaterales interfieren directamente con la polimerización alterando la proporción estequiométrica de los grupos funcionales que reaccionan y esto afecta el peso molecular del polímero. Adicionalmente, las reacciones colaterales pueden tener efectos perjudiciales en las propiedades del polímero [7].

Los poliésteres se clasifican en poliésteres alifáticos y poliésteres que contiene unidades aromáticas. Los poliésteres también se pueden clasificar en distintos grupos en función del tipo de unidad repetitiva por el cual están constituidos:

- a. Poli(hidroxiácidos): sintetizados mediante la auto-policondensación de hidroxiácidos o mediante polimerización de abertura de anillo de lactonas y láctidos.
- b. Poli(alquilendicarboxilatos): sintetizados mediante la policondensación entre dioles y diácidos.

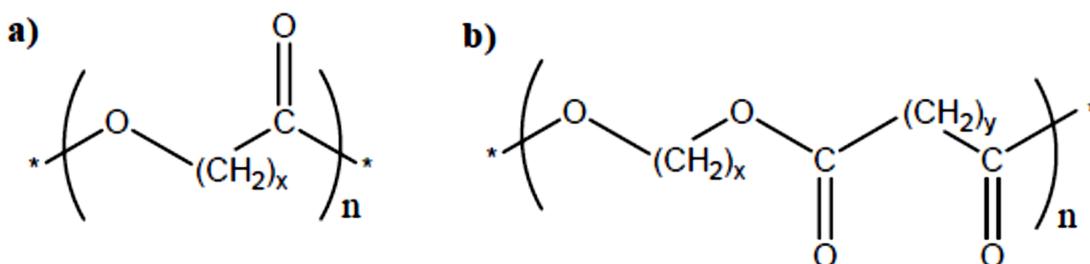


Figura 4: Unidades repetitivas de a)Poli(hidroxiácidos) y b)Poli(alquilendicarboxilatos)

Las propiedades de los poliésteres son función del número de átomos de carbono que los constituyen e incluso de que se trate de un número par o impar. Este hecho, que a priori parece no ser de gran importancia, es un factor determinante a la hora de determinar algunas propiedades físicas. En concreto, el número de átomos de carbono, es decir, la estructura molecular está directamente relacionada con la temperatura de

fusión (T_f). En general, al aumentar el número de átomos carbono disminuye la T_f , pero los poliésteres son una excepción. Esta anomalía puede explicarse debido a que en el estado fundido se restablecen las interacciones dipolares entre los grupos éster, dando a lugar a valores de T_f comprendidos siempre en el rango de los 60 – 80 °C [7].

De manera general, los ácidos carboxílicos reaccionan con las aminas para dar amidas y con alcoholes para dar ésteres. Ahora bien, cuando el ácido tiene una funcionalidad de dos o más y reacciona con una amina o alcohol de las mismas características, se obtienen poliamidas o poliésteres. Si cada monómero es difuncional el crecimiento solo puede ocurrir en dos direcciones resultando un polímero lineal, mientras que si uno de ellos tiene una funcionalidad mayor, se pueden obtener polímeros ramificados o entrecruzados. [3]

La esterificación de los polialcoholes con diácidos orgánicos permiten obtener poliésteres con eliminación de agua, los productos utilizados son muy variados, ácidos saturados como el adípico, no saturados como el maléico o el fumárico, aromáticos como el ftálico y alcoholes como el etilenglicol o la glicerina. Primero se efectúa condensación y posteriormente la adición, formándose largas cadenas hasta que la propia viscosidad del polímero obtenido dificulta la eliminación del agua. Los poliésteres son, hoy en día, una de las clases más importantes de los polímeros en uso; existen cientos de poliésteres debido a la gran cantidad de combinaciones de dioles y diácidos [7], aunque solo unos pocos son de importancia comercial.

2.2.1. - Poliésteres alifáticos

Las propiedades de este tipo de polímeros dependen de la presencia en la cadena

alifática de sustitutos que producen cambios en la estructura química e influyen en la regularidad geométrica, polaridad y movilidad de las cadenas moleculares. En general, las propiedades de los polialquilendicarboxilatos, cuya unidad repetitiva contiene dos o más grupos metilénicos en la unidad diol y diácido, y de los polihidroxiácidos, con dos o más grupos metilénicos en la cadena lineal, son las siguientes [5]:

- Sólidos cristalinos sin color.
- Temperaturas de fusión (T_f) entre 40 y 60 °C
- Temperatura de transición vítrea (T_g) entre -70 y -30 °C
- Densidad entre 0.9 y 1.3 g/cm³
- Entalpia de fusión (ΔH_f) entre 10 y 20 kJ/mol
- Poseen en general una buena resistencia a la oxidación del aire y ozono en las condiciones normales.

Sus reacciones intermoleculares son relativamente débiles y sus propiedades son por lo tanto más sensibles a la geometría molecular de los materiales más polares, tales como poliamidas, y por lo tanto, tienen un rango de uso más amplio. [8] Los poliésteres alifáticos y cicloalifáticos son sustancialmente resistentes a la oxidación por aire u ozono en condiciones normales, pero son degradados rápidamente por amoníaco, hidrazina, soluciones calientes alcalinos y aminas primarias o secundarias, que dividen el enlace éster formando grupos hidroxilo y sales o amido derivados de la funcionalidad carboxílica. Estos materiales son estables a la luz y de naturaleza hidrófoba y esto proporciona una resistencia adicional al ataque químico de los reactivos acuosos. La hidrólisis puede ocurrir a temperaturas elevadas o por vapor. [8] [9]

Los puntos de fusión de los poliésteres alifáticos lineales aumentan con el aumento de la relación metileno / grupo éster en la unidad de repetitiva. Además, los poliésteres con un número par de grupos metileno tienen puntos de fusión más altos que los que contienen

un número impar de grupos metilenos. [9] Estos materiales son capaces de formar fibras con grados de polimerización de aproximadamente 40. Los poliésteres alifáticos no absorben en el visible o el rango normal de las regiones espectrales de UV, pero absorben en el infrarrojo.

Las propiedades de los poliésteres que contienen anillos son dependientes de la conformación, la simetría y la estructura de la unidad cíclica. Típicamente, los poliésteres que contienen anillos donde predomina el componente cíclico (ya sea alicíclico aromático, o heterocíclico), si contiene regiones semicristalinas, tendrá una temperatura de fusión más alta que los de los poliésteres acíclicos. Esta tendencia también se refleja en la temperatura de transición vítrea, que es también superior para materiales tanto amorfos como semicristalinos. Este es un resultado de la alta restricción de movimiento de la cadena en el anillo, en comparación con las contrapartes acíclicas. [8] Debido a su combinación de bajo punto de fusión, solubilidad y estabilidad hidrolítica limitada, la mayoría de los poliésteres acíclicos no se utilizan como materiales estructurales. Sus bajas temperaturas de transición vítrea les permiten utilizarle como plastificantes y como componentes en poliuretanos.

Los poliésteres alifáticos son considerados la alternativa más económica entre los polímeros biodegradables para sustituir los plásticos utilizados actualmente en embalajes, botellas y otros (PE, PET, PVC), con el objeto de proteger el medio ambiente. Sin embargo, la aplicación generalizada de los poliésteres alifáticos está limitada por varios inconvenientes físicos asociados con el polímero, tales como la resistencia mecánica pobre y bajos puntos de fusión. Para superar estas limitaciones, los estudios se han concentrado en el desarrollo de copolímeros aromáticos-alifáticos y estos esfuerzos se han traducido en productos comerciales tales como BASF Ecoflex [10]. Se ha encontrado que muchos poliésteres alifáticos biodegradables tienen estructuras cristalinas polimórficas. Estos poliésteres incluyen el poli(etilén succinato), el poli(butilén succinato), el poli(3-hidroxi-butirato), y la poli(L-lactida), etc. El polimorfismo es un

fenómeno físico de algunos polímeros con más de una forma cristalina en la que las cadenas de polímero con la misma estructura química se empaican en las diferentes simetrías de red cristalina [10].

El poli(butilén adipato) (PBA) es un poliéster alifático con estructura cristalina polimórfica y trabajos previos indican que los cristales polimórficos del PBA pueden ser preparados simplemente por fusión-cristalización a diferentes temperaturas y que los cristales polimórficos muestran distintos comportamientos hacia la biodegradación. Esto indica que el control de la estructura cristalina polimórfica es un método adicional y efectivo para controlar la velocidad de biodegradación [10].

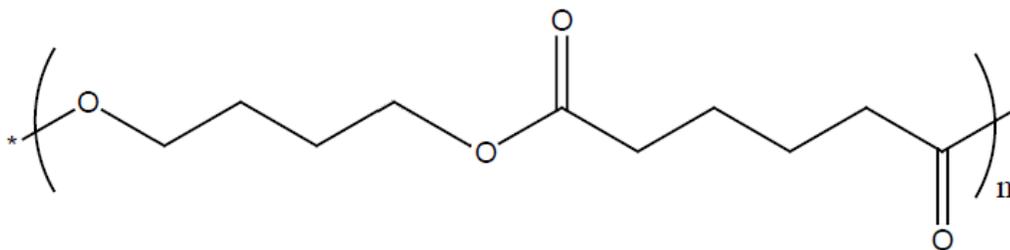


Figura 5: Unidad repetitiva del Poli(Butilén Adipato) (PBA)

2.2.2.- Poliésteres Aromáticos

Las características de los poliésteres que contienen anillos aromáticos dependen de su estructura, simetría y de la conformación adoptada por las unidades cíclicas, así como de la proporción de los componentes cíclicos y acíclicos de la unidad repetitiva. En general, si son cristalinos, los poliésteres donde predominan los componentes aromáticos presentan temperaturas de fusión (Tf) considerablemente superiores a los poliésteres acíclicos homólogos (alifáticos). La temperatura de transición vítrea (Tg) también es

superior, sean los polímeros cristalinos o no. Este efecto es causado por la restricción de la movilidad de la cadena en el anillo comparado con una unidad acíclica de la misma longitud. [11]

Los poliésteres aromáticos (o poliarilésteres) tienen una amplia variedad de usos comerciales. Gran parte del trabajo inicial se dirige hacia las aplicaciones de fibras textiles después de la introducción de poli(tereftalato de etileno). Dentro de los poliésteres aromáticos, el poli(tereftalato de etileno) (PET) y poli(tereftalato de butileno) (PBT) se han estudiado de manera exhaustiva. Los tres primeros miembros de la serie poli(tereftalato de "metileno") (grupo alcano = etano, propano, butano) tienen propiedades notablemente diferentes a los restantes en la serie; se funden por encima de 220 ° C, los miembros superiores de la serie tienen temperaturas de fusión por debajo de 160 ° C [9].

Los poliésteres aromáticos tienen excelentes propiedades físicas y mecánicas en comparación con los poliésteres alifáticos, pero su resistencia es fuerte a los ataques bacterianos o fúngicos dando como resultado una baja degradabilidad en las condiciones ambientales. Debido a las excelentes propiedades térmicas y mecánicas de poliésteres aromáticos como el poli(Etilén tereftalato) PET y el poli(butilén tereftalato), se ha considerado la introducción de unidades aromáticas de tereftalato en las cadenas principales de poliésteres alifáticos, para producir copoliésteres alifáticos-aromáticos con mejores propiedades físicas y conservando también la biodegradabilidad. La introducción de ésteres aromáticos en la cadena principal de un poliéster alifático no solo mejora las propiedades mecánicas del poliéster y conserva la biodegradabilidad, sino que también permite modular la velocidad de degradación mediante el control de la proporción de los homopolímeros en el copolímero [1].

Todos los poliésteres son, teóricamente, potencialmente degradables en presencia de agua, que por hidrólisis causa la ruptura de las uniones de éster en la cadena principal. Las características hidrofóbicas de los esqueletos de los poliésteres aromáticos excluyen

el agua eficazmente de las cercanías de los enlaces lábiles y sólo los segmentos alifáticos metílicos bastante cortos entre las uniones del éster se degradarán en la escala de tiempo de observación [12]

Los dos tipos más importantes de poliésteres aromáticos están basados en el PET y el PBT, que entre ellos tienen más del 95% del mercado de piezas de termoplásticas moldeables por inyección térmica. Cuando se consideran textiles, sólo poliésteres en base a etilenglicol, 1,3-propanodiol y 1,4-butanodiol son apropiados debido a sus temperaturas de fusión más altas. El PET y PBT tienen buena resistencia al agua, ácidos y bases débiles, cetonas, alcoholes, glicoles, éteres, hidrocarburos alifáticos e hidrocarburos clorados a temperatura ambiente. Las bases fuertes degradan rápidamente estos materiales a cualquier temperatura o bases acuosas encima de 50 ° C. [9]

El poli(etilén tereftalato) PET, un poliéster termoplástico lineal, conocido como una de las fibras sintéticas más importantes, se ha convertido en un importante material comercial incluyendo diversas aplicaciones, tales como, botellas de refresco, películas fotográficas, material aislante para condensadores, cintas de grabación de audio y video, entre otros [1]. Para el 2006, el consumo mundial total de PET estaba alrededor de 13 millones de toneladas. En vista de tan gran consumo, la utilización eficaz de los residuos de PET es de considerable importancia comercial y tecnológica [1].

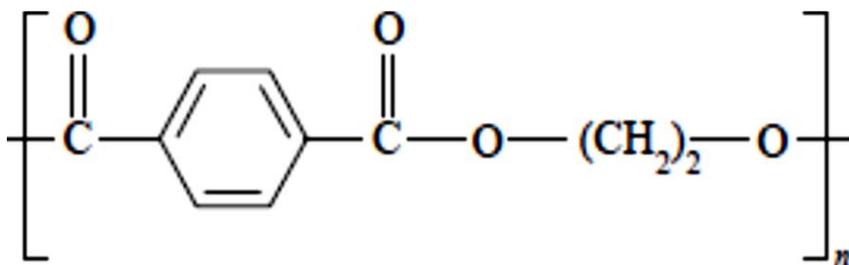


Figura 6: Unidad repetitiva del Poli(Etilén tereftalato) (PET)

El poli(butilén tereftalato) PBT es un poli(alquiléndicarboxilato) cuya unidad repetitiva se muestra en la Figura:

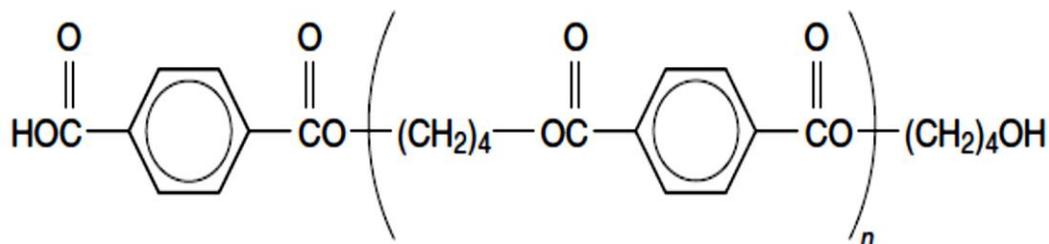


Figura 7: Unidad repetitiva del Poli(Butilén Tereftalato) (PBT)

Es una resina termoplástica semicristalina usada en una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo equipos electrónicos y de comunicaciones, las computadoras, televisores, aparatos para la cocina y domésticos, equipos industriales, sistemas de iluminación, equipos de jardinería y agrícola, bombas, dispositivos médicos, sistemas de manejo de comida, asas, bobinas y partes de automóviles tanto interiores como de aplicaciones exteriores. Adicionalmente, el PBT es muy ampliamente usado para manufactura de conectores eléctricos [7].

El PBT es uno de los polímeros más rápida cristalización y, a diferencia de PET, no requiere de agentes de nucleación o de orientación para inducir la cristalización. Su temperatura de fusión esta alrededor de 230 ° C, dependiendo de la preparación de la muestra y tiempo de recocido. Resinas de PBT contienen menos impurezas que el PET ya que las reacciones laterales de la polimerización (tetrahidrofurano y butadieno) son volátiles. Su temperatura de transición vítrea varía ampliamente con la cristalinidad y la elección del método de medición. Intervalo de Tg de 30 a 50 ° C, pero se han reportado tan bajo como 20 ° C. [9]

2.3.- Síntesis de poliésteres

Los poliésteres tradicionalmente han sido categorizados como polímeros que se obtienen por etapas o de condensación (junto con las poliamidas, las poliureas, y otros) debido a la pérdida de agua u otra molécula pequeña con cada paso de crecimiento de la cadena y para distinguirlos de los polímeros de adición. Sin embargo, poliesterificación, implica varios pasos de equilibrio, que claramente los distingue de los dos tipos de polímeros. Un número de enfoques sintéticos existen para la preparación de poliésteres. [9] Estos incluyen la esterificación directa, la transesterificación (intercambio de éster), y la reacción de alcoholes con cloruros de diácido. La reacción general de cada uno de los tres métodos se ilustra en la Figura 8. Cada método implica la adición nucleofílica al grupo carbonilo, que es facilitado por la naturaleza polar del enlace carbono-oxígeno y la capacidad del oxígeno del carbonilo a asumir una carga negativa formal. Cada paso de la adición nucleofílica es reversible, excepto en el caso de la reacción que implica el cloruro de diácido. Aquí, el subproducto (HCl) es menos nucleófilo que el alcohol y se elimina mientras transcurre la reacción. La esterificación directa y transesterificación son procesos lentos de equilibrio. Se requieren generalmente catalizadores para aumentar la velocidad de reacción. Catalizadores tanto ácidos como básicos pueden ser utilizados. Los catalizadores ácidos incluyen ácidos próticos, ácidos de Lewis, y alcóxidos de titanio. Estos catalizadores ácidos se pueden coordinar con el oxígeno del carbonilo, haciendo que el carbono del carbonilo sea más susceptible al ataque nucleófilo. Un esquema general catalizado por un ácido prótico se muestra a continuación:

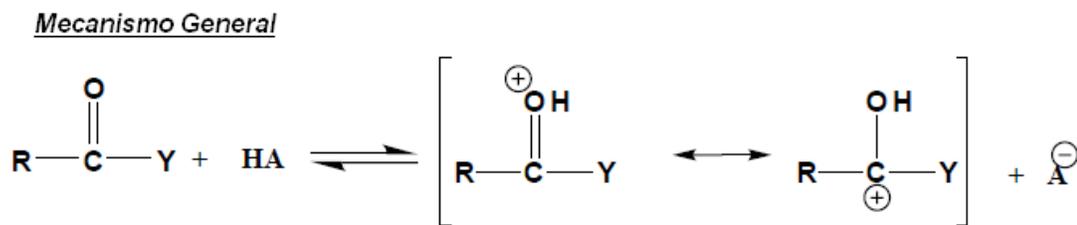


Figura 8: Mecanismo general para la síntesis de poliésteres.

Los catalizadores débilmente básicos convierten al reaccionante grupo hidroxilo al correspondiente (y más nucleófilo) anión alcóxido, que es entonces un más eficaz intermediario para el proceso de intercambio. A partir de monómeros con funcionalidades mayores a dos se forman redes de poliésteres. Carothers, en los años treinta, abrió camino los estudios de la policondensación explorando la síntesis de poliésteres y polianhídridos mediante la policondensación [12]. Un balance estequiométrico exacto de los monómeros es de gran importancia para lograr pesos moleculares altos, mientras esto se logra rápidamente con el uso de monómeros purificados del tipo difuncional (hidroxiácidos), es un problema práctico cuando usan monómeros del tipo como el diácidos y dioles. Además, la reacción de formación del éster se caracteriza por ser un equilibrio y la remoción continua del subproducto es necesaria para llevar la reacción hacia mayor conversión. Para llegar a mayores conversiones, se necesitan tiempos de la reacción largos y temperaturas altas [12]. A continuación se describen las síntesis de poliésteres a mayor detalle.

2.3.1. - Esterificación directa:

La esterificación directa es la reacción de un diol con un ácido dicarboxílico (o anhídrido cíclico) o la auto-condensación de un ácido hidroxicarboxílico tal como se muestra en la Figura 9. El sub-producto de esterificación directa es agua. La esterificación directa es un proceso lento. El grupo funcional de ácido carboxílico proporciona protones para catalizar la reacción, pero puesto que la concentración de grupos de ácido carboxílico disminuye

a medida que se incrementa la conversión, a menudo es necesario emplear un catalizador adicional. Estos catalizadores incluyen ácidos protónicos o ácidos de Lewis, alcóxidos de titanio y óxidos de dialquil estaño (IV). Debido a que este es un proceso de equilibrio, el agua debe retirarse eficazmente con el fin de desplazar el equilibrio hacia la formación del polímero de alto peso molecular. Para lograr esto, se requieren altas temperaturas. Por lo tanto, la temperatura de reacción elegida establece un equilibrio entre lo que se requiere para que la reacción proceda en un estado fundido homogéneo y que minimiza el riesgo de degradación térmica durante el tiempo de reacción requerido. Las reacciones secundarias que pueden ocurrir incluyen ácidos fácilmente descarboxilados o reactantes isomerizables cis-sustituidos que se pueden transformar en parte o totalmente a trans. Lograr la equivalencia estequiométrica para el sistema AA / BB es difícil, ya que el diol suele ser bastante volátil. Por lo tanto, el diol se carga en exceso con respecto al diácido en la etapa inicial. [9]

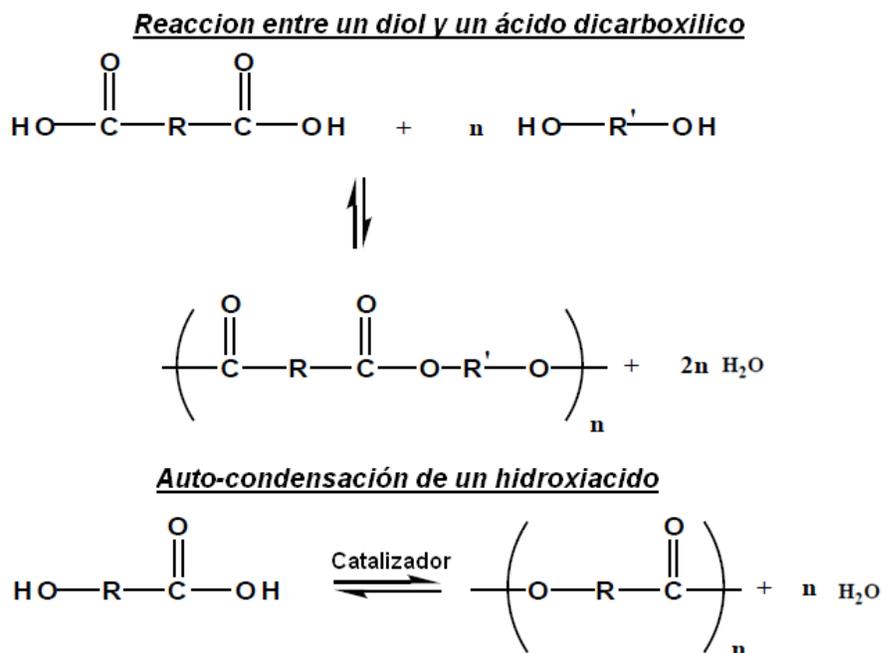


Figura 9: Reacciones de esterificación directa.

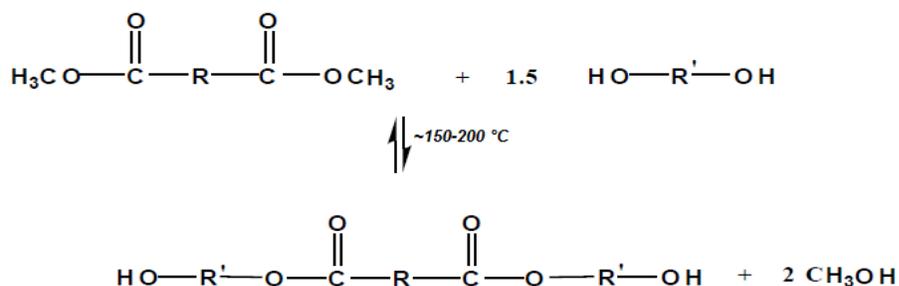
2.3.2. - Transesterificación:

La transesterificación (también conocido como intercambio de éster) implica una reacción de dos etapas de un dialquil éster (en lugar de un ácido dicarboxílico) con un diol, en un proceso de intercambio de éster que se lleva a cabo generalmente en presencia de un donador de protones o catalizador débilmente básico. Estos catalizadores incluyen los carbonatos, alcanosatos, hidruros, o alcóxidos de sodio, litio, zinc, calcio, magnesio, y alcóxidos bimetálicos, tales como $\text{NaHTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$, $\text{MgTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$, y $\text{CaTi}(\text{OC}_4\text{H}_9)_6$, dando como subproducto un alcohol. Este procedimiento es ampliamente aplicable para la formación de homo y copoliésteres de dioles alifáticos o alicíclicos con ácidos dicarboxílicos alifáticos, alicíclicos, aromáticos o heterocíclicos. Al final de la primera etapa de la reacción, el producto principal es un bis (hidroxialquil) éster y/o un oligómero de los mismos. En la segunda etapa, el éster se somete a policondensación por alcoholólisis, formando el poliéster de alto peso molecular. En esta etapa, el diol se obtiene como subproducto en cada etapa de crecimiento de la cadena. La reacción general se ilustra en la Figura 10, la primera etapa se lleva a cabo a usualmente entre 150-200 ° C hasta que la eliminación del alcohol es completa. La segunda etapa se lleva a cabo normalmente a 220-290 ° C bajo presión reducida con el fin de facilitar la extracción completa del diol. La elección de la temperatura de la segunda etapa de polimerización fundido es gobernada por el requisito de que el polímero siendo una masa fundida homogénea, debe, por tanto ser de al menos 20 ° C superior a la temperatura de fusión más alta del producto final. Dado que cada etapa es un proceso de equilibrio y por lo tanto, reversible, puede ser forzado para favorecer la polimerización mediante la eliminación continua del alcohol y el diol. Al igual que en la esterificación directa, la estequiometría 1:1 es extremadamente difícil de asegurar debido a la volatilidad del diol; por ello, el diol se carga en un exceso de 50 por ciento (en moles) con respecto al diéster. Esto ayuda a asegurar estequiometría 1/1 en el final, pero también sirve para conducir la

primera etapa de la reacción hasta el final más rápido.

Otro procedimiento, que evita las altas temperaturas y largos tiempos de reacción en estado fundido, implica la interrupción de la polimerización en una fase intermedia y permitiendo que el producto se solidifique. El material se pulveriza y se calienta ya sea al vacío o en una corriente de gas inerte a una temperatura que esté por encima de la temperatura de transición vítrea pero 10-20 °C aproximadamente por debajo de la temperatura de fusión en donde las cadenas tienen una cierta movilidad y el catalizador es activo, pero donde el polímero es térmicamente estable. Este método de polimerización en estado sólido a menudo resulta en pesos moleculares mucho más altos que los alcanzados por procesos de fusión. [8]

1º Etapa: Cambio de ester



2º Etapa: Alcoholisis

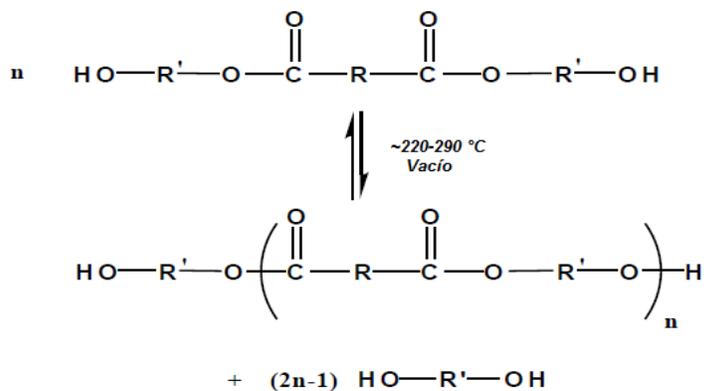


Figura 10: Reacciones de transesterificación

2.3.2. - Acilación:

Un tercer enfoque para la síntesis de poliésteres es la reacción de un cloruro de diacilo con un compuesto dihidroxi para generar un polímero. Esta reacción puede llevarse a cabo en estado fundido, así como en un solvente inerte de alto punto de ebullición. El HCl es el subproducto de la reacción. [9] Típicamente, la reacción procede rápidamente y no se requiere ningún catalizador. Otro método, sin embargo, es la reacción de Schotten-Baumann en la que una base tal como piridina se usa para catalizar la reacción y actuar como un aceptor de ácido para el HCl producido. [9] Esta reacción puede entonces realizarse a temperatura ambiente.

Una de las desventajas de los polímeros obtenidos mediante policondensación, es que son de peso molecular limitado. Esto es debido a que para poder obtener un peso molecular adecuado son necesarias conversiones muy elevadas para alcanzar un grado de polimerización de unas cien unidades monoméricas. El hecho de que el polímero se desarrolle a partir de un centro activo, permite obtener polímeros de elevado peso molecular. Por esta razón, el mecanismo de poliadición, es el más utilizado industrialmente, pues se alcanzan altos pesos moleculares con una conversión relativamente modesta [4].

2.4.-Copolímero

Es muy conveniente aclarar que los polímeros de condensación, aún cuando se forman por la reacción entre dos monómeros, son homopolímeros y la unidad constitucional

repetitiva es la resultante de esta reacción. Cuando se polimerizan dos o más monómeros diferentes se obtiene un copolímero, es decir un polímero con dos o más tipos de unidades constitucionales repetitivas en la misma cadena. La organización de las diferentes unidades repetitivas en los copolímeros puede tener lugar de diferentes maneras [3]:

a) Copolímeros al azar: Las unidades repetitivas unidades de A y B se encuentran distribuidas aleatoriamente, es decir los monómeros pueden seguir cualquier orden.



Un ejemplo de este tipo de copolímero se consigue cuando se copolimerizan estireno y butadieno, que bajo ciertas condiciones de polimerización produce un elastómero sustituto del caucho.

b) Copolímeros alternantes: En la cadena en crecimiento, que termina en una de las unidades, tiende a adicionarse el monómero opuesto y por ende los monómeros están dispuestos según un ordenamiento alternado.



El Saran es un polímero alternante, producto de la copolimerización del cloruro de vinilo con cloruro de vinilideno (1,1-dicloroetileno), y que se usa comercialmente como una película para envolver alimentos.

c) Copolímeros en Bloque: En vez de tener una distribución mezclada de las dos

introduce una nomenclatura simple [13]:

Copolímero aleatorio de unidades A y B	poli(A-co-B)
Copolímero alterno de unidades A y B	poli(A-alt-B)
Unión del copolímero de B unido al esqueleto de A	poli(A-g-B)
Copolímero de bloque de A y B	poli(A-b-B)
Copolímero dibloque de A y B	AB dibloque
Copolímero tribloque de A y B y A	ABA tribloque

2.5.- Copolimerización

Al proceso de polimerización simultánea de mezclas de monómeros se le conoce como copolimerización. Por medio de la copolimerización se puede obtener una gran variedad de estructuras, ya que las unidades de los monómeros pueden distribuirse en diferentes formas, dependiendo de la técnica y los monómeros empleados.

Los factores que influyen en el curso de los procesos de copolimerización son muchos y más complejos que los que influyen en una homopolimerización. Esto fue descubierto en la década de los 30 por Staudinger [5] que notó que cuando dos monómeros copolimerizan, la tendencia de cada uno a entrar en la cadena puede diferir marcadamente. Este fenómeno es conocido como tendencia a la composición y ha sido atribuida a la diferencia de reactividades de los monómeros en la mezcla, lo que sugiere que el monómero más reactivo se incorpora al polímero en mayor proporción. Sin embargo, la incorporación de los monómeros en la cadena, no sólo depende de la reactividad relativa de cada uno, sino también de su concentración en la mezcla de reacción, por lo que el monómero que se encuentre en una concentración más alta,

tendrá una mayor oportunidad de incorporación [3].

2.6. - Poli(butilén adipato-co-tereftalato): Propiedades y biodegradabilidad

El poli(butilén adipato-co-tereftalato) (PBAT) es un copolímero obtenido por la condensación de unidades repetitivas de butilén adipato (BA) y de butilén tereftalato (BT), cuya estructura química se muestra en la Figura 11:

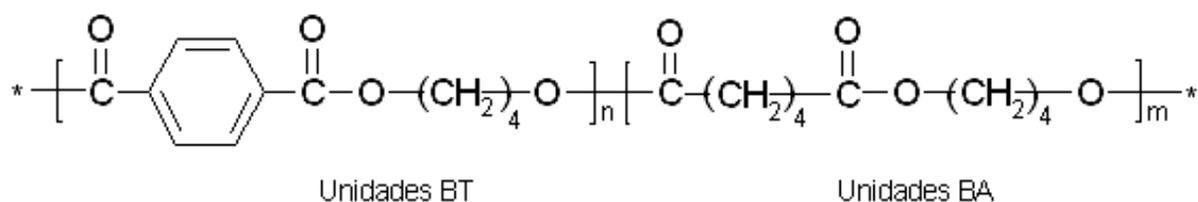


Figura 11: Estructura química de la unidad repetitiva del PBAT

Se trata de un polímero relativamente reciente, es comercializado por BASF® desde 1998 y se ha estudiado en la literatura de forma limitada. Su síntesis fue reportada en 1995 por Witt y colaboradores, mediante la condensación de reactivos de uso común en la industria petroquímica: ácido adípico, ácido tereftálico, y 1,4-butanodiol [1].

La síntesis de este copoliéster puede ser mediante *policondensación térmica* [14] [15] [16] de los monómeros o por *transesterificación en fundido* [10] [17] [18] de los homopoliésteres. En la síntesis mediante la policondensación térmica, inicialmente se carga el reactor con el catalizador, el ácido tereftálico o su éster y el 1,4-butanodiol a temperaturas de entre 160 – 190 °C bajo flujo de nitrógeno; al cesar la destilación de del agua o el alcohol, se agrega el ácido adípico y se aumenta la temperatura hasta 210 °C bajo flujo de nitrógeno por dos horas para destilar el agua formada para posteriormente

reducir la presión gradualmente y aumentar la temperatura hasta 270°C. La transesterificación en fundido se realiza mezclando y fundiendo los dos homopolíésteres en presencia del catalizador y el 1,4-butanodiol a 270 °C, destilando el exceso de diol y luego se reduce la presión.

Las propiedades térmicas, mecánicas y de biodegradabilidad dependen de la proporción de los monómeros y del tipo de secuencia, obteniéndose una menor velocidad de degradación del PBAT al incrementarse la fracción del monómero aromático BT [19]. [2] debido a que los segmentos alifáticos son metabolizados más rápidamente por los microorganismos durante la degradación. Está descrito en la bibliografía [2] que los copolímeros del tipo poli(butilén adipato-co-tereftalato) con una fracción molar de tereftalato de 42%, se biodegradan completamente hasta formar abono orgánico en doce semanas, mientras que los productos con 51% molar de tereftalato presentan porcentaje de biodegradación inferior al 40%. Este comportamiento diferente se atribuyó a la formación de un número mayor de secuencias de tereftalato de butileno con una longitud mayor o igual a 3 unidades (bloques de BT), que se biodegradan con menos facilidad [2].

En cuanto a las propiedades térmicas de este copolímero, Gan y colaboradores [14], estudiaron la variación de las propiedades térmicas del PBAT en función de la proporción de los monómeros. Mediante ensayos de difracción de rayos X a ángulo grande (sus siglas en inglés: WAXD) encontraron que las propiedades térmicas dependen de la proporción presente, tomando en cuenta que a altos porcentajes de BA el copolímero tiene la estructura cristalina del PBA puro, mientras que a altos porcentajes de BT la estructura cristalina presente es igual a la del PBT puro.

Herrera y colaboradores [17], sintetizaron el copoliéster PBAT con diferentes cantidades de unidades adípicas y tereftálicas a partir de policondensación térmica de la mezcla adecuada de monómeros o por transesterificación en fundido de la mezcla de homopolímeros. Los polímeros obtenidos por los dos procedimientos poseían similares

propiedades térmicas y degradabilidad. Las diferencias fueron detectadas sólo en las propiedades mecánicas debido a que dependen, en gran medida, del peso molecular. Además, observaron que se produce una cierta degradación a tiempos de polimerización largos.

Hong-Bing Tsai y colaboradores [18] observaron que en ausencia del diol, durante la reacción de copolimerización de los homopolíesteres, los productos resultaban opacos y quebradizos, este resultado junto con los datos obtenidos mediante RMN indicaba que no ocurría la transesterificación, mientras que en presencia de 1,4-butanodiol, se favorece la transesterificación, así como la presencia del catalizador (TBT). Sin embargo, aunque la presencia de 1,4-Butanodiol (BDO) favorece la transesterificación, también disminuye el peso molecular de los poliésteres; ya que en presencia de BDO se forman oligómeros. Por ello tras la reacción por 0,5 horas se aplica el vacío (70 Pa) para aumentar el peso molecular.

3.- OBJETIVOS.

3.1.- Objetivo General

- ❖ Sintetizar poliésteres biodegradables derivados del ácido tereftálico y ácido adípico con 1,4-butanodiol y caracterización mediante técnicas espectroscópicas (FTIR, $^1\text{HRMN}$, $^{13}\text{CRMN}$) y térmicas (DSC, TGA).

3.2.- Objetivos Específicos

- ❖ Sintetizar el poliéster poli(butilén tereftalato) (PBT).
- ❖ Sintetizar el poliéster poli(butilén adipato) (PBA).
- ❖ Sintetizar el copoliéster Poli(butilén adipato-co-tereftalato) partiendo de los poliésteres PBT y PBA catalizado por tetrabutóxido de titanio.
- ❖ Caracterizar los poliésteres preparados mediante técnicas espectroscópicas (FTIR, H^1RMN , $^{13}\text{CRMN}$) y térmicas (DSC, TGA).

4. – METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

4.1. Reactivos y solventes

Tabla 2: Solventes y reactivos utilizados

Ácido Tereftálico ($p\text{-C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$)	Sigma-Aldrich
Ácido Adípico ($\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$)	Acros Organics
1,4-Butanodiol ($\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$)	Sigma-Aldrich
Tetracloruro de Titanio (TiCl_4)	Merck
Metanol (CH_3OH)	Riedel-De Haën
Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	Riedel-De Haën
Butanol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$)	Riedel-De Haën
Tolueno ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$)	Riedel-De Haën
Diclorometano (CH_2Cl_2)	AlliedSignal. pa.
Nitrógeno (N_2)	AGA Gases
Sulfato de Sodio (Na_2SO_4)	Analar

4.2. Análisis Realizados: Equipos utilizados.

El análisis de espectroscopía de infrarrojo (FTIR) se realizó en un equipo *FTIR Nexus 470 ThermoNicolet* (Figura 12), la mayoría de los polímeros se analizó en forma de película líquida; tomando mínimas cantidades de muestra que se disolvieron en diclorometano. Posteriormente se colocó una película líquida de la solución, en placas de KBr que al secar se colocan en un porta muestra para realizar el análisis.

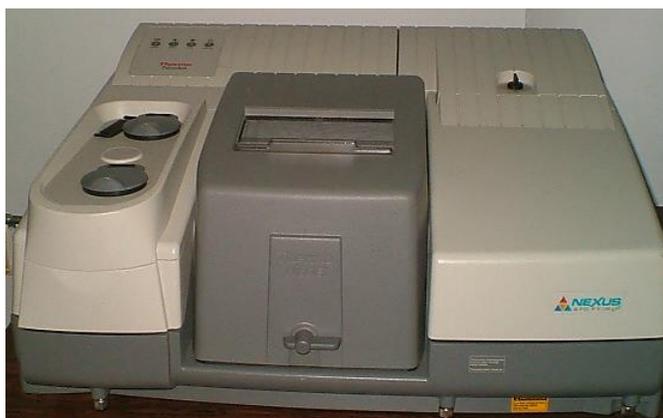


Figura 12: Equipo FTIR Nexus 470 ThermoNicolet

El análisis termogravimétrico (TGA), se realizó en un equipo *TGA 6 Perkin Elmer* (Figura 13) colocando aproximadamente 30 mg de los sólidos en un mini crisol y se les sometió a un aumento de temperatura desde 40 °C hasta 600°C a una velocidad de 20°C/min en atmósfera inerte de Nitrógeno a 20 ml/min. Se registra la variación del porcentaje de masa y la derivada como función de la temperatura.



Figura 13: Equipo TGA 6 Perkin Elmer.

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó en un equipo *DSC 7 Perkin Elmer* (Figura 14), donde se colocaron aproximadamente 20 mg de los polímeros en un porta-muestra de aluminio, se les sometió a un calentamiento gradual de temperatura entre 30°C y 300°C a una velocidad de 10°C/min en atmósfera inerte de Nitrógeno y enfriamiento posterior hasta la temperatura de partida con igualdad de condiciones y gradiente, para finalizar con un calentamiento de la misma, conservando los parámetros experimentales fijados al inicio. Se registra el flujo calórico como función de la temperatura para las tres etapas; calentamiento-enfriamiento-calentamiento.



Figura 14: Equipo DSC 7 Perkin Elmer

4.3. Esterificación de los ácidos:

La metodología experimental propuesta consistió en la previa esterificación de los ácidos adípico y tereftálico con etanol; ambos esteres obtenidos serian transesterificados con 1,4-butanodiol (BDO) en presencia del catalizador, tetrabutóxido de titanio (TBT) para la obtención de los poliésteres correspondientes.

La esterificación de los ácidos se llevó a cabo siguiendo el método propuesto por Vogel [20]. En un sistema de reflujo y destilación se colocó 0,78 g de ácido tereftálico (o 1 g de ácido adípico), con 15 ml de etanol, 7,5 ml de tolueno y 2 gotas de ácido sulfúrico. El montaje se muestra en la Figura 15, la mezcla se calienta a 115 °C bajo agitación constante.

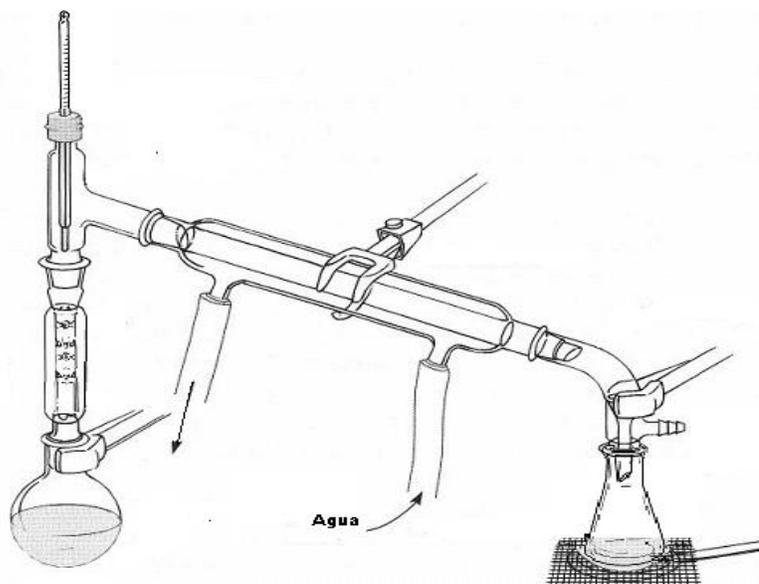


Figura 15: Aparato de destilación para la esterificación de los ácidos.

La temperatura a la cual comienza la destilación del azeótropo (Tolueno-Agua) es 75 °C, y se recolectó el destilado en un matraz con sulfato de magnesio anhidro, se agitó y filtró para luego regresarlo al balón de reacción; este procedimiento se repitió por

aproximadamente 3 horas para la reacción de ambos ácidos. Finalmente, se destiló la mayor parte de la mezcla contenida en el balón.

En el caso de la esterificación del ácido tereftálico, el contenido del balón de reacción se filtró por succión y el sólido obtenido se lavó con bicarbonato de potasio al 5%, obteniéndose un sólido blanco. En el caso del ácido adípico, debido al alto punto de ebullición del producto (245 °C), el contenido del balón se destiló a presión reducida para obtener un líquido opaco (Figura 16).

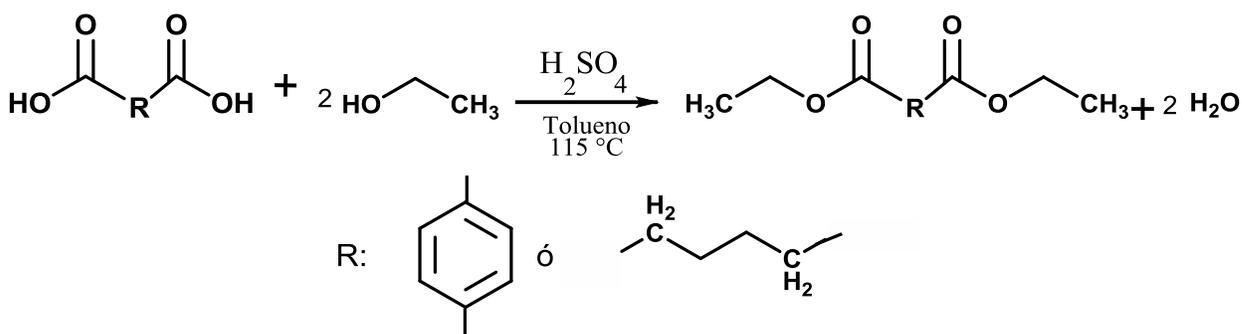


Figura 16: Reacción de esterificación de los ácidos adípico y tereftálico.

Sin embargo, el bajo rendimiento de las reacciones de esterificación de los ácidos llevó a la modificación de la metodología experimental, por ello se realizó directamente la poliesterificación de los ácidos con el 1,4-butanodiol para obtener los poliésteres.

4.4. Preparación de tetrabutóxido de titanio (Ti(OBu)₄):

Inicialmente en un balón de dos bocas se colocó 1,8 ml de tetracloruro de titanio en atmosfera inerte y en un beaker se colocan 6 ml de butanol seco. Ambos reactivos se enfriaron y mezclaron en el balón, en baño de hielo bajo atmosfera inerte para finalmente dejar el producto llegar a temperatura ambiente (Figura 17).

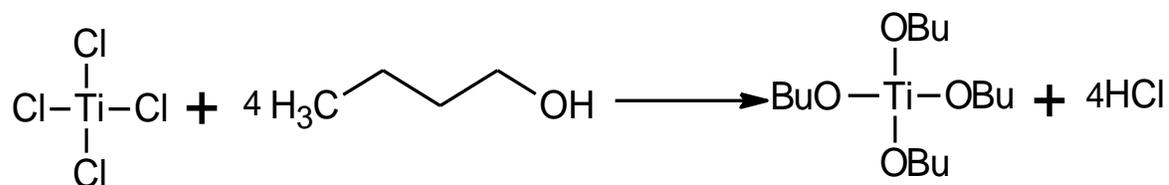


Figura 17: Reacción de formación del tetrabutóxido de titanio.

4.5. *Poliesterificación de los ácidos con 1,4-butanodiol:*

En la primera etapa los reactivos se introducen en un recipiente provisto de una entrada y una salida de gas, un condensador, un termómetro y agitación. El agua formada en esta etapa se elimina por destilación.

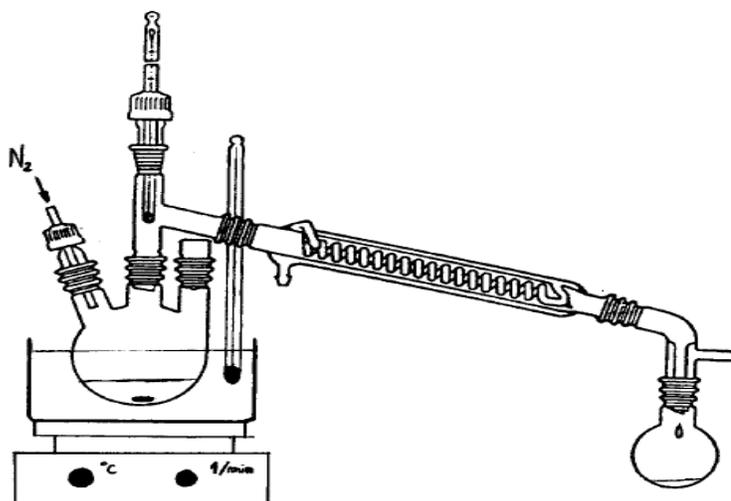


Figura 18: Dispositivo experimental para la poliesterificación.

En la Figura 18 puede observarse un esquema del dispositivo experimental utilizado para llevar a cabo la síntesis de los homopolíesteres PBT y PBA. En una boca del balón se coloca un adaptador claisen con un termómetro y un condensador y la final de este, un codo con salida de conexión a vacío que desemboca en un pequeño balón donde se deja

gotear el agua eliminada y el 1,4-butanodiol evaporado en exceso. Por la otra boca se suministra un flujo constante de nitrógeno para mantener así una atmósfera inerte y se calienta en un baño de silicona.

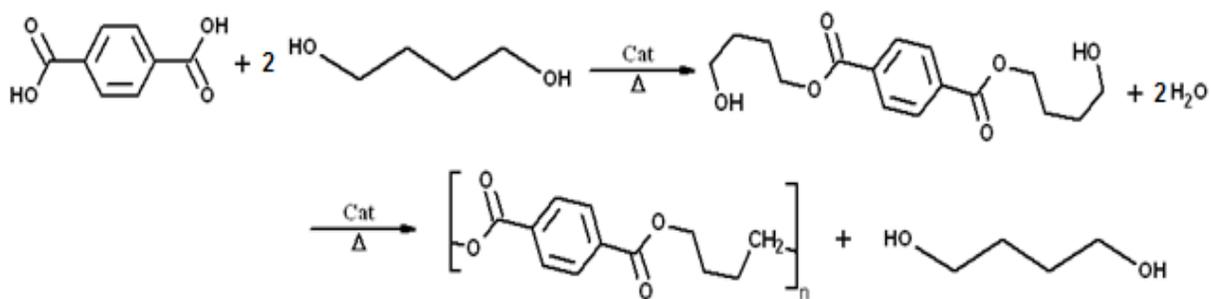


Figura 19: Poliesterificación del ácido tereftálico con 1,4-Butanodiol.

La reacción de policondensación de los ácidos con BDO en presencia de TBT se llevó a cabo a temperaturas entre 170 – 180 °C, colocando 5g del ácido con aproximadamente 5g de BDO (exceso) y 0,4% del catalizador con agitación constante durante aproximadamente 150 minutos, removiendo continuamente el agua formada [14, 15, 16] y el exceso de diol presente una vez terminada la reacción (Figura 19). Posteriormente se destiló a presión reducida para eliminar los restos del diol presente en la reacción. La Tabla 3 muestra las cantidades utilizadas de ácidos, diol y catalizador, así como el tiempo y temperatura de reacción.

Tabla 3: Reacción de poliesterificación de los ácidos adípico y tereftálico.

Ácido ($\pm 0,0001$)g	BDO ($\pm 0,0001$)g	TBT ($\pm 0,0001$)g	t_r (hh :mm)	T (°C)	
Adípico	5,0535	5,8450	0,0410	02:40	172-180
	5,0228	7,0428	0,0420	02:30	172-175
Tereftálico	5,0008	4,9201	0,0400	02:30	172-185
	5,0027	7,8028	0,0315	02:30	178-180

4.6. Copolimerización de los poliésteres:

En un montaje similar a la Figura 18, en el balón de dos bocas se colocó cantidades de ambos poliésteres utilizando las proporciones mostradas en la Tabla 4, junto con una pequeña cantidad de BDO y aproximadamente 4% de catalizador (TBT), para producir el copoliéster PBAT con diferentes composiciones másicas de unidades aromáticas y alifáticas.

Tabla 4 : Proporción de homopolíesteres y cantidades respectivas de reactivos en la copolimerización.

Copoliéster	%PBA	%PBT	PBA (±0,0001)g	PBT (±0,0001)g	BDO (±0,0001)g	TBT (±0,0001)g	T _r (°C)	T _f (°C)
PBAT-1	89,9	10,1	2,7313	0,3055	0,2458	0,0729	212	262
PBAT-2	70,9	29,1	2,1836	0,8970	0,1540	0,0621	215	262
PBAT-3	50,4	49,6	1,5339	1,5070	0,2034	0,0756	215	262
PBAT-4	31,0	69,0	0,9419	2,0950	0,2475	0,0773	210	250
PBAT-5	10,0	90,0	0,3109	2,7844	0,2393	0,0725	217	260

Inicialmente la mezcla se llevó a una temperatura de reacción aproximada de 215 - 220 °C y se mantuvo bajo atmosfera de nitrógeno entre 30 y 40 minutos; luego se aplicó vacío durante 20 minutos aumentando la temperatura hasta 260 °C para eliminar el exceso del diol presente [17] (Figura 20).

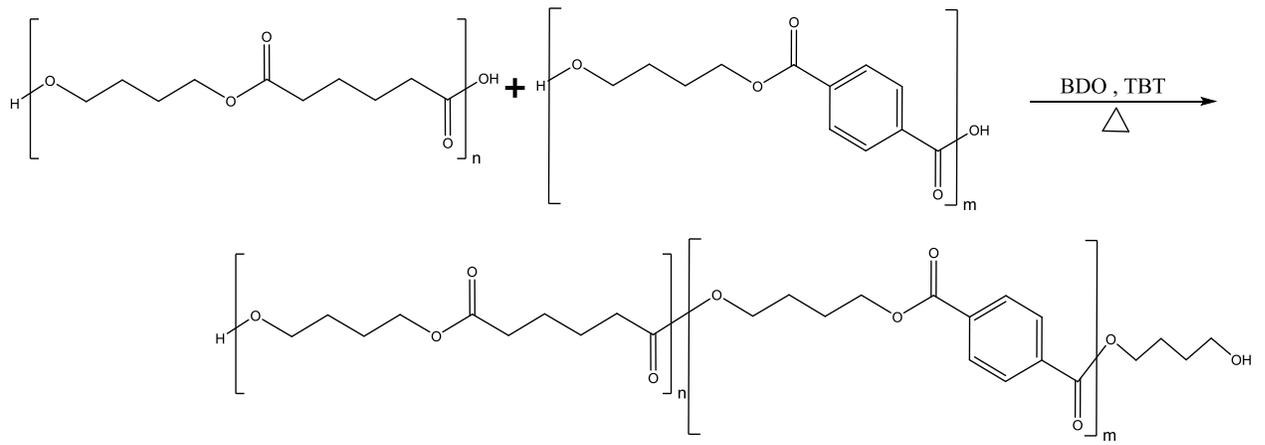


Figura 20: Copolimerización de los poliésteres; formación del PBAT

5. - RESULTADOS Y DISCUSIONES.

5.1. Síntesis del catalizador.

Para la síntesis del catalizador se utilizaron cantidades estequiométricas (Figura 17), para obtener aproximadamente 5 ml de TBT, la reacción fue realizada en atmósfera de nitrógeno, debido a que el tetracloruro de titanio reacciona con la humedad para formar ácido clorhídrico y otros compuestos de titanio [21]. Además, debe realizarse en frío debido a que es una reacción altamente exotérmica en la cual se forman grandes cantidades de cloruro de hidrógeno. El producto de reacción fue almacenado en atmósfera de nitrógeno para su posterior uso.

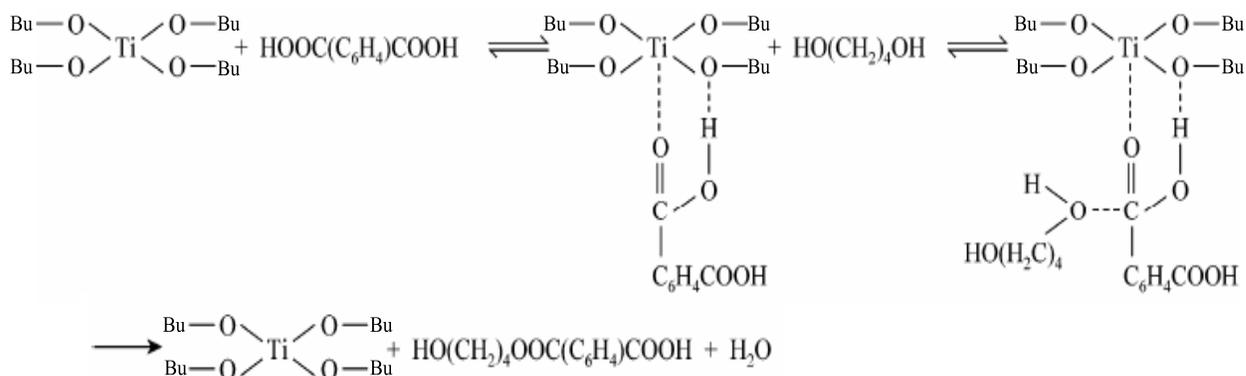


Figura 21: Mecanismo de esterificación del ácido tereftálico con 1,4-butanodiol asistida por el catalizador tetrabutóxido de titanio [22] [23] [24].

El esquema mostrado en la Figura 21, es el más aceptado bajo el cual actúa el catalizador en las reacciones de poliesterificación, en el cual, el TBT se coordina con el oxígeno del grupo carbonílico. En esta situación, el carbono carbonílico es más susceptible a ser atacado por el alcohol y se produce por lo tanto la sustitución nucleofílica [22] [23] [24]. El

método se basa en el equilibrio por lo que el exceso de alcohol empleado facilita la poliesterificación. Además la remoción del medio de reacción del grupo saliente favorece el progreso de la reacción.

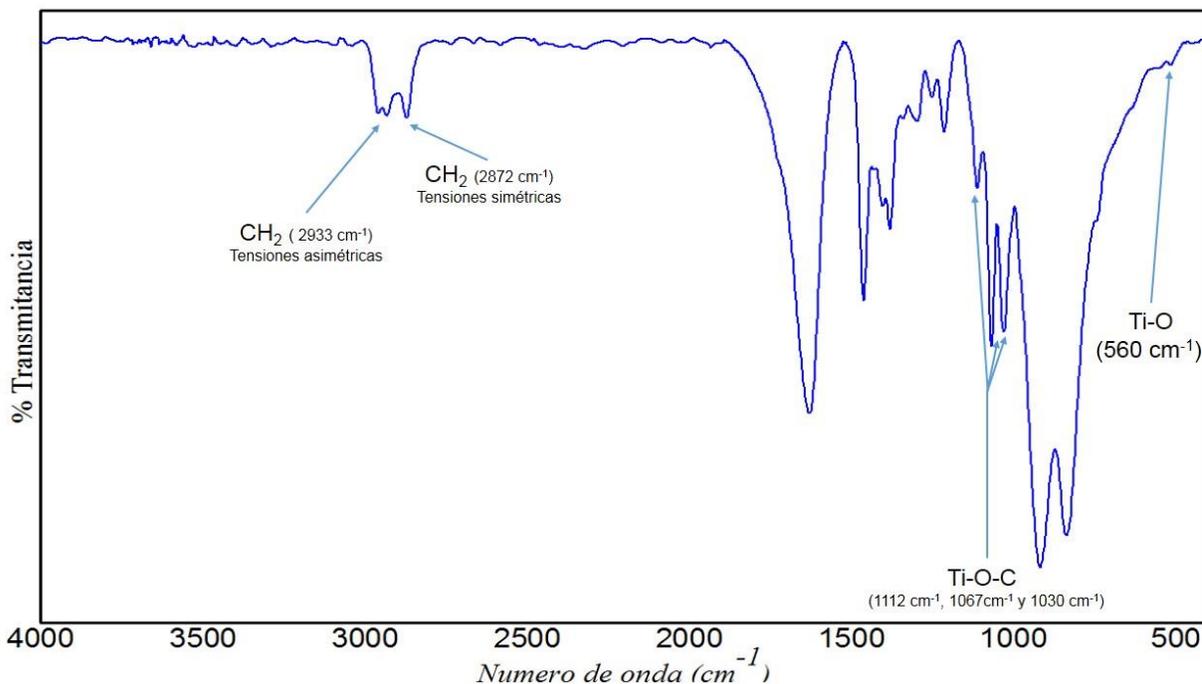


Figura 22: Espectro de infrarrojo de Tetrabutóxido de titanio.

En la Figura 22 se observa el espectro del catalizador sintetizado, tetrabutóxido de titanio, lo primero que se observa son los picos correspondientes a las tensiones simétricas ($\sim 2872 \text{ cm}^{-1}$) y asimétricas ($\sim 2933 \text{ cm}^{-1}$) del enlace C-H de los grupos metilenos ($-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$). En 1462 cm^{-1} se encuentra el pico debido a la deformación del grupo $-\text{CH}_2-$, en 1430 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} se encuentran los picos debidos a la deformación asimétrica y simétrica respectivamente del enlace C- CH_3 [25]. Los enlaces con el titanio están en la región entre 550 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} [26], los picos presentes en 1112 cm^{-1} , 1067 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} son correspondientes a la flexión del grupo Ti-O-C [25] [26], también aparecen picos pequeños alrededor de 560 cm^{-1} que corresponde al estiramiento del enlace Ti-O [26].

5.2. Síntesis de los poliésteres.

La síntesis de los poliésteres Poli(butilén adipato) y Poli(butilén tereftalato) se pueden llevar a cabo mediante la transesterificación de esteres [14, 15, 27] de los correspondientes ácido o mediante la policondensación directa de los ácidos [14, 15, 28, 29, 30, 31], ambos en presencia del catalizador y con un ligero de exceso del diol. El primer método requiere de los esteres o la previa esterificación de los ácidos, este método formó parte del esquema inicial planteado, realizando la esterificación utilizando los recursos disponibles.

5.2.1 Esterificación de los ácidos

La esterificación se realizó con el objetivo de utilizar un derivado más reactivo en comparación con los ácidos para la síntesis de los poliésteres, además de esto, el subproducto a eliminar en la reacción de poliesterificación posee un punto de ebullición inferior en el caso del éster (alcohol etílico, 78,3 °C), que el caso del ácido carboxílico (agua, 100 °C). Para el ácido tereftálico, se obtuvo la cantidad correspondiente a un rendimiento del 6%, mientras que para el ácido adípico cuyo producto de esterificación es líquido, el producto no es filtrado sino que para realizar la separación, el montaje de reacción es modificado para aplicar la destilación a presión reducida; luego de todo esto, el rendimiento obtenido también estaba por debajo del 10%.

Estos bajos rendimientos impulsaron a modificar ligeramente el plan de trabajo, adaptándose a la realización de la poliesterificación directa de los ácidos, para la preparación de los poliésteres PBT y PBA. Con la poliesterificación directa, no solo se

reduce un paso en la producción del copoliéster, sino que también se disminuye el costo al utilizar menos reactivos. Este método no presenta un problema ya que el punto de ebullición del diol es significativamente más elevado (BDO, 235 °C), además de que la temperatura de trabajo está por debajo de la temperatura de ebullición del diol por lo cual la pérdida de este durante la eliminación del subproducto es mínima lo que garantiza la continuación de la reacción independientemente del uso de ácido o del éster.

5.2.2. Policondensación.

El desarrollo de la síntesis fue el mismo en el caso de los dos ácidos a esterificar. Inicialmente colocados en el balón, bajo las condiciones descritas previamente y como se muestra en la tabla 5, ambos ácidos se fueron disolviendo en el diol mientras aumentaba la temperatura, de los cuales el ácido adípico fue el primero en disolverse a poco tiempo de iniciado el calentamiento. Una vez alcanzada la temperatura de reacción, la mezcla, inicialmente incolora, se fue tornando turbia y a medida que avanzaba el tiempo se volvió más blanca, mientras se eliminaba el agua formada con ayuda del nitrógeno que desplazaba los vapores producidos, y parte del diol que se evaporaba. La reacción se continuó hasta que la viscosidad de la mezcla detuvo el movimiento del agitador, posteriormente se aplicó vacío por menos de 5 minutos para eliminar cualquier exceso del diol presente tras la reacción.

Tabla 5: Policondensación de los ácidos.

Ácido	t (h)	T (°C)	Producto (g ± 0.0001)
Adípico (~ 5 g)	2.67	172 – 180	7,1220
	2.50	172 – 175	7,2815
Tereftálico (~ 5 g)	2.50	172 – 175	5,6470
	2.50	178 – 180	6,7033

5.2.2.1 Poli(butilén adipato) (PBA):

El Poli(Butilén adipato) obtenido resulto ser un sólido de color blanco amarillento. La **Figura 23** muestra el espectro de infrarrojos para este poliéster.

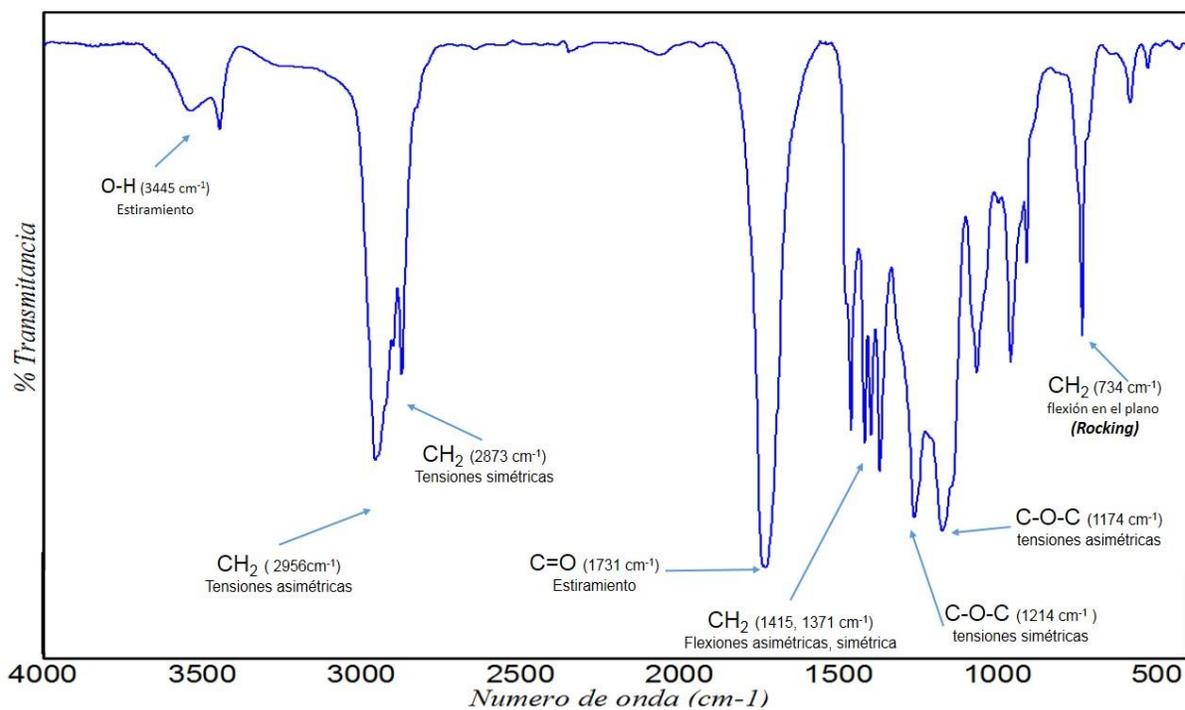


Figura 23: Análisis de FTIR para el PBA.

El pico presente alrededor de 3445 cm⁻¹ es representativo del enlace O-H, correspondiente a los grupos terminales del poliéster (Ácido o alcohol). Se aprecia en el espectro del poliéster las señales intensas <3000 cm⁻¹, correspondientes a las tensiones simétricas (2873 cm⁻¹) y asimétricas (2956 cm⁻¹) del enlace C-H de los grupos metilenos (-CH₂-) que aparecen intensamente debido a que el poliéster es únicamente alifático, además de las señales correspondientes a las flexiones asimétricas (1415 cm⁻¹) y simétricas (1371 cm⁻¹) de los metilenos, estas indican que el poliéster contiene una

estructura lineal sin ningún tipo de ramificaciones en la cadena; así como, una estructura con cadenas de gran tamaño (muchos grupos metilenos vecinos); hecho que se deduce al observar con un pico agudo en 734 cm^{-1} presente cuando cuatro o más grupos $-\text{CH}_2-$ están adyacentes y que es debido a la flexión en el plano de metilenos. Los grupos carbonilo ($> \text{C} = \text{O}$) en enlace éster presentan un pico fuerte en torno a 1731 cm^{-1} , y los dobletes debidos a las tensiones simétricas y asimétricas del enlace $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ en 1214 cm^{-1} y 1174 cm^{-1} .

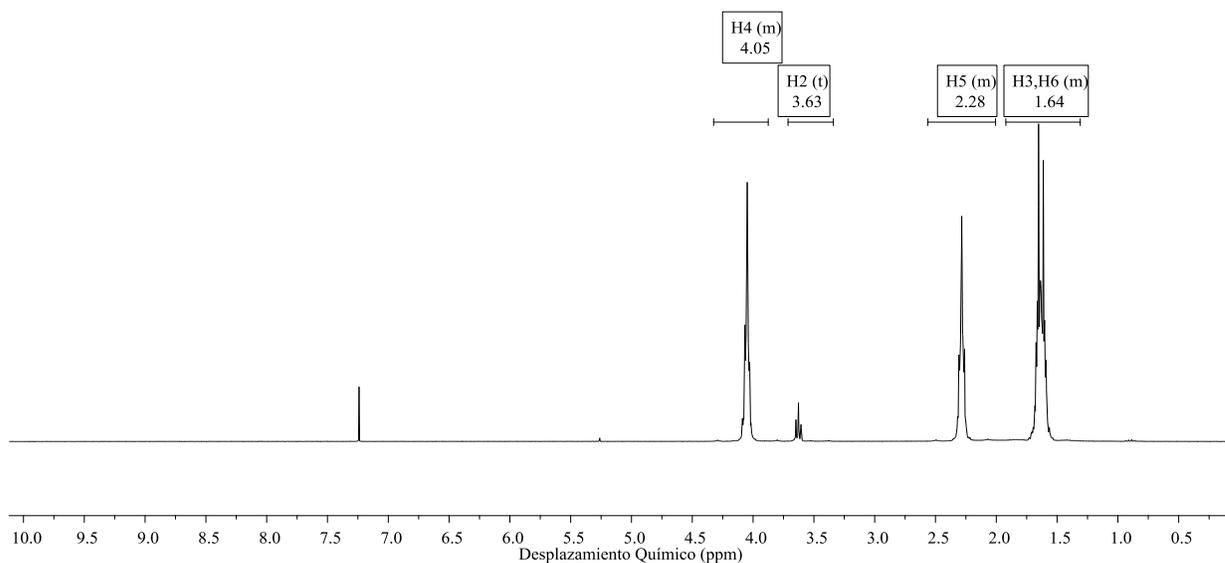


Figura 24: Espectro de $^1\text{HRMN}$ del poliéster PBA

En la Figura 24 se muestra el espectro de resonancia magnética nuclear ($^1\text{HRMN}$) del poliéster PBA y la asignación de las señales observadas en la Figura 25, listadas y asignadas en la Tabla 6. El espectro muestra la presencia de algunas señales minoritarias que pueden asociarse a grupos terminales, así como la señal del solvente (cloroformo deuterado, CDCl_3) alrededor de 7.26 ppm [32].

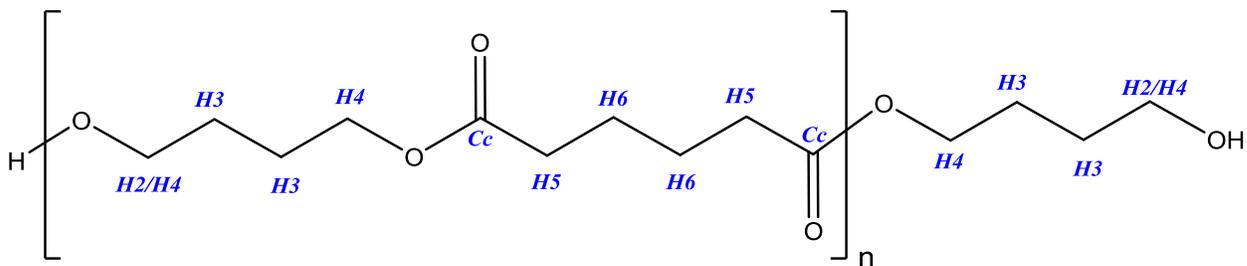


Figura 25: Asignación de protones y carbonos del PBA para los espectros de RMN

Tabla 6: Asignación de señales para el espectro de ¹HRMN del PBA

Asignacion	Proton asignado	δ_{Esperado} (ppm) [32]	$\delta_{\text{Observado}}$ (ppm)
H-O-CH ₂ -CH ₂	H2	3,59	3,63
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	H3, H6	1,62 – 1,67	1,64
CH ₂ -CH ₂ -O-C(=O)-R	H4	4,07 – 4,22	4,05
R-O-C(=O)-CH ₂ -CH ₂	H5	2,29 – 2,32	2,28
Solvente (CDCl ₃)	----	7,26	7,24
CH ₂ -C(=O)-OH	---	10,13 [33]	---
H-O-CH ₂ -CH ₂	---	4,50 [33]	---

Las señales mostradas a 4.05, 3.63, 2.28 y 1.64 ppm pueden ser asignadas a los protones H4, H2, H5 y H3 junto H6 de los grupos metilenos. Las señales de H2 y H4 se pueden tomar en conjunto debido a que representan el mismo grupo de protones, sin embargo la señal H2 representa los protones del metileno unido directamente al grupo terminal (en este caso el hidroxil) es por ello que se observa una baja intensidad en comparación con su homólogo H4 el cual está unido al grupo éster como se observa en la Tabla 6. Además de esto, no se observa la señal de resonancia del proton del grupo –COOH (comúnmente presente alrededor de 10.13 ppm) o del –OH (cerca de 4.50 ppm) directamente, esto puede deberse al límite de detección del equipo o a la abundancia de la especie. Todos estos datos son indicativos de que la cadena del poliéster PBA no es ramificada y culmina con grupos hidroxil (-OH) del diol.

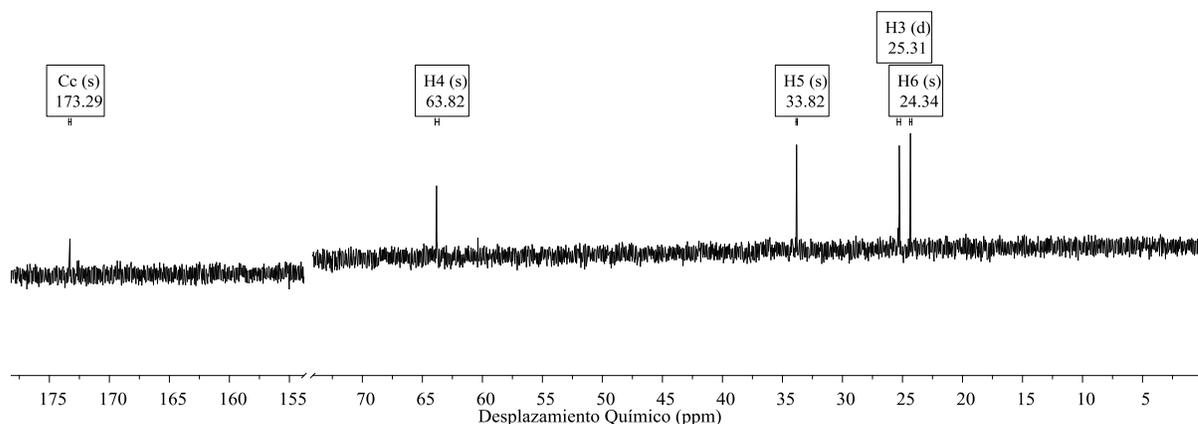


Figura 26: Espectro de ^{13}C RMN del poliéster PBA

El espectro mostrado en la Figura 26 corresponde al análisis de ^{13}C RMN donde los picos identificados están en la Tabla 7, la asignación de estos corresponde con los carbonos de la Figura 25 y coincide con lo reportado por Herrera y col. [17], donde la señal del carbono carbonílico (Cc, $\delta = 173,3$ ppm) junto con las demás señales mostradas confirman que el producto obtenido es el PBA.

Tabla 7: Asignación de las señales para el espectro de C^{13} RMN del PBA

Carbono	δ Observado (ppm)	δ Reportado [17] (ppm)
Cc	173,29	173,30
H6	24,34	24,38
H5	33,82	33,85
H4	63,82	63,82
H3	25,27	25,31
$\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{C}}(\text{=O})\text{-OH}$	---	175 -174 [33]
$\text{H-O-}\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2$	---	60-62 [32]

En la Figura 27 se muestra el Termograma del análisis termogravimétrico del PBA, en

este se observa que la degradación térmica comienza lentamente cercana a los 287°C, aumentando ligeramente la pérdida de peso hasta los 365°C donde la pérdida de peso se incrementa violentamente hasta 466 °C perdiendo cerca del 97% del peso total del poliéster, para perder casi el 100% de peso a los 600°C. Por lo que se puede decir que el PBA es térmicamente estable hasta alrededor de los 280°C y que a los 600°C se degrada completamente.

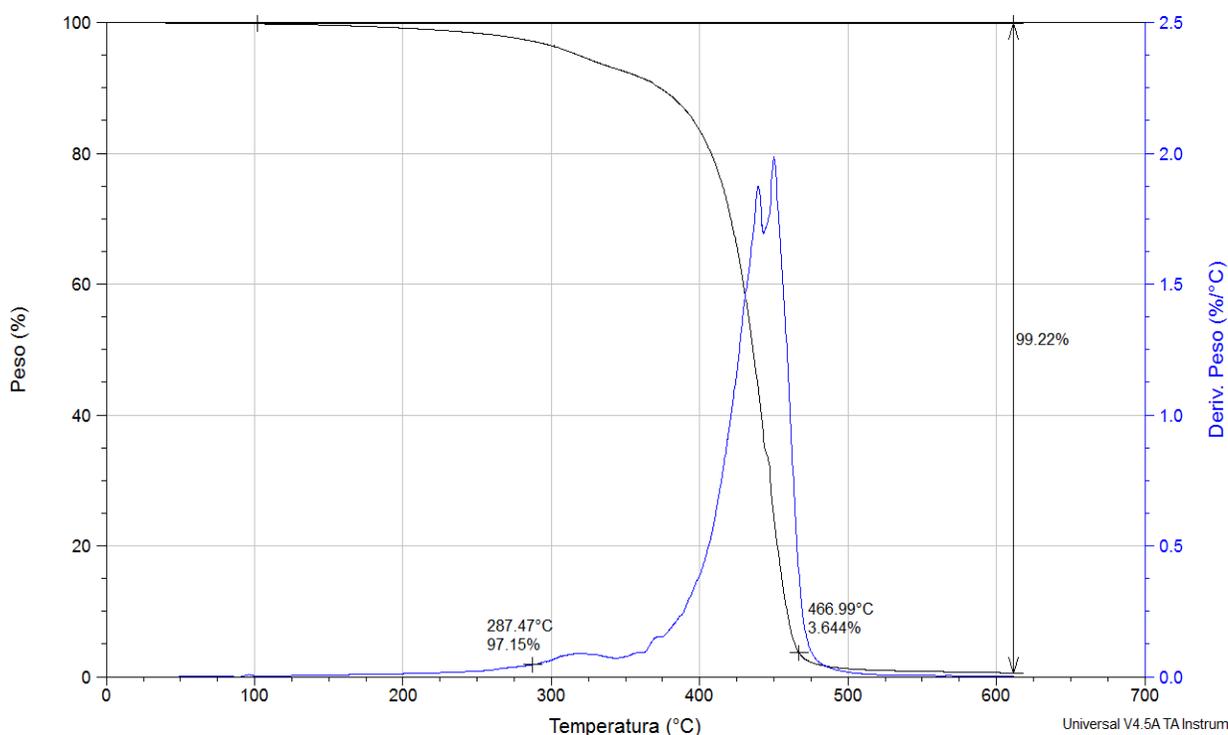


Figura 27: Termograma de TGA del poliéster PBA.

En la Figura 28 se muestra el termograma del PBA, obtenido mediante calorimetría diferencial de barrido, donde se observa en el primer calentamiento, un pico alrededor de 51 °C asociado a la temperatura de fusión del poliéster, las temperaturas de transición vítrea reportada [34] para este poliéster, esta cerca de los -60 °C, debido a esto no se muestra esta transición. Durante el posterior enfriamiento y el segundo calentamiento, no se observa ningún pico asociado a las transiciones conocidas reportadas [35, 36, 37].

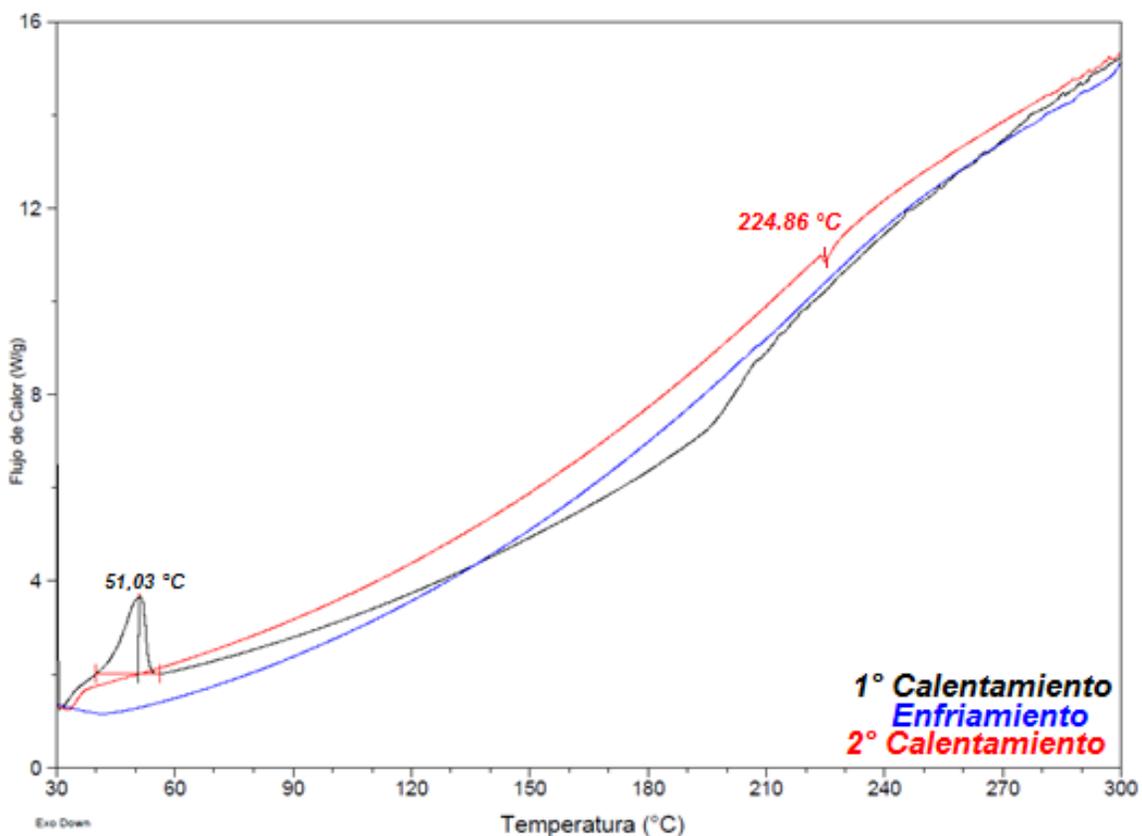


Figura 28: Termograma de DSC del poliéster PBA

Durante el enfriamiento, la muestra vuelve al mismo estado que antes de la transición. Esto, sin embargo, no es siempre el caso y depende de la muestra y la velocidad de enfriamiento. Muchas sustancias, de hecho, se solidifican a velocidades de enfriamiento rápido a un estado amorfo vítreo. Esta es la razón por la cual no hay pico de fusión en el calentamiento de la misma muestra una segunda vez [38].

Con base a la información obtenida de los espectros de FTIR y de $^1\text{HMRN}$ principalmente, además de los análisis térmicos, se puede inferir que el producto obtenido es efectivamente el poli(butilen adipato), que no contiene restos del diol o del diácido y que los grupos terminales de la cadena del poliéster provienen del diol.

5.2.2.2 Poli(butilén Tereftalato) (PBT):

El Poli(Butilén Tereftalato) resultó ser un sólido rígido de color blanco. En la Figura 29 se muestra su espectro de infrarrojo (FTIR).

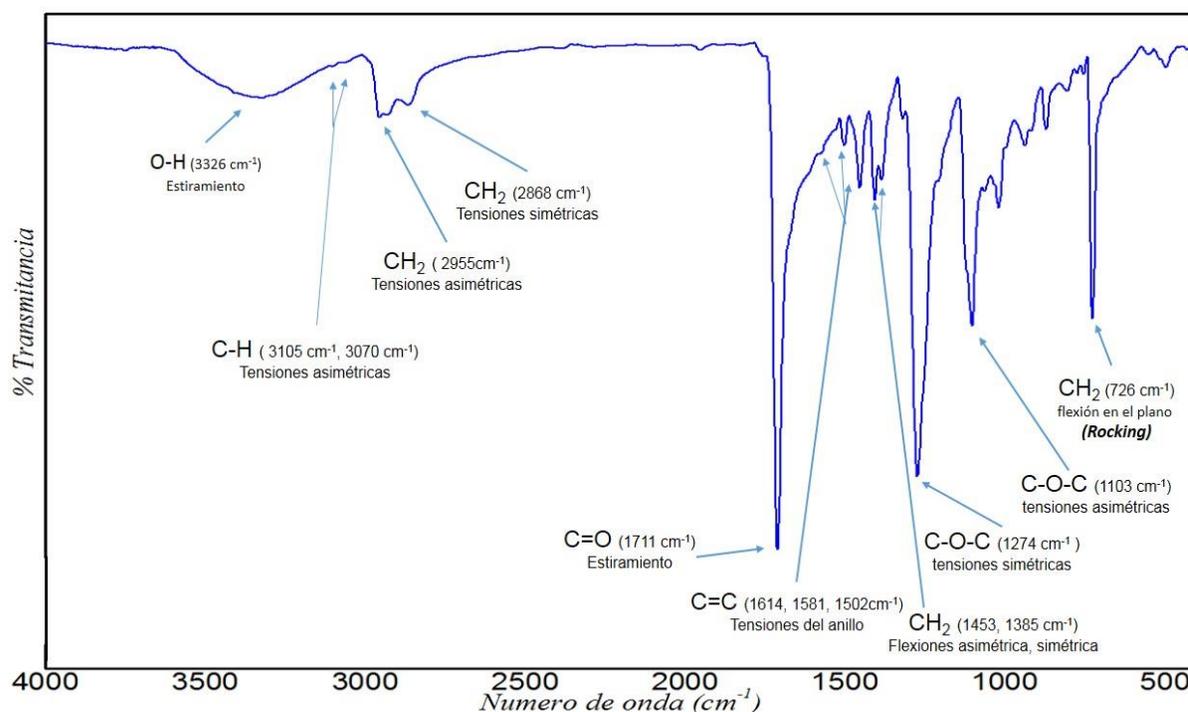


Figura 29: Análisis de FTIR para el PBT

A continuación se detallan el número de onda de las absorciones más importantes. En 3326 cm^{-1} se observa la banda característica producida por la tensión del enlace O-H, el cual se asigna a los grupos terminales presentes en el poliéster, los cuales pueden provenir tanto del diol como del ácido, sin embargo, la banda de los ácidos carboxílicos está mayormente centrada alrededor de 3000 cm^{-1} , mientras que la de los alcoholes se

encuentra en la zona de $3500 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ [39], por lo que se puede inferir que pertenece al diol. En 3105 cm^{-1} y 3070 cm^{-1} se observan picos débiles contenidos en la banda del grupo OH, estos picos son debidos a las tensiones de los enlaces C-H del anillo aromático, también en 2955 cm^{-1} y 2868 cm^{-1} se encuentran los pico debidos a las tensiones asimétricas y simétricas respectivamente del enlace C-H de los grupos metilenos. Seguido a todo esto se encuentra la señal característica del poliéster aromático en 1711 cm^{-1} , cuyo desplazamiento en comparación con el del compuesto alifático se debe a la conjugación del carbonilo con el anillo aromático. De igual forma, se muestra en 1274 cm^{-1} y en 1103 cm^{-1} las absorciones debidas a las tensiones simétricas y asimétricas respectivamente del enlace C-O-C del grupo carbonilo. En cuanto al anillo aromático, se observan las señales de tensión del enlace en 1502 cm^{-1} y alrededor de $1600-1581 \text{ cm}^{-1}$, estas señales son debidas a la tensión de los enlaces C=C del anillo aromático. Finalmente observamos en 726 cm^{-1} la señal característica de los grupos metilenos adyacentes de la porción alifática, debida a la flexión en el plano o *rocking*.

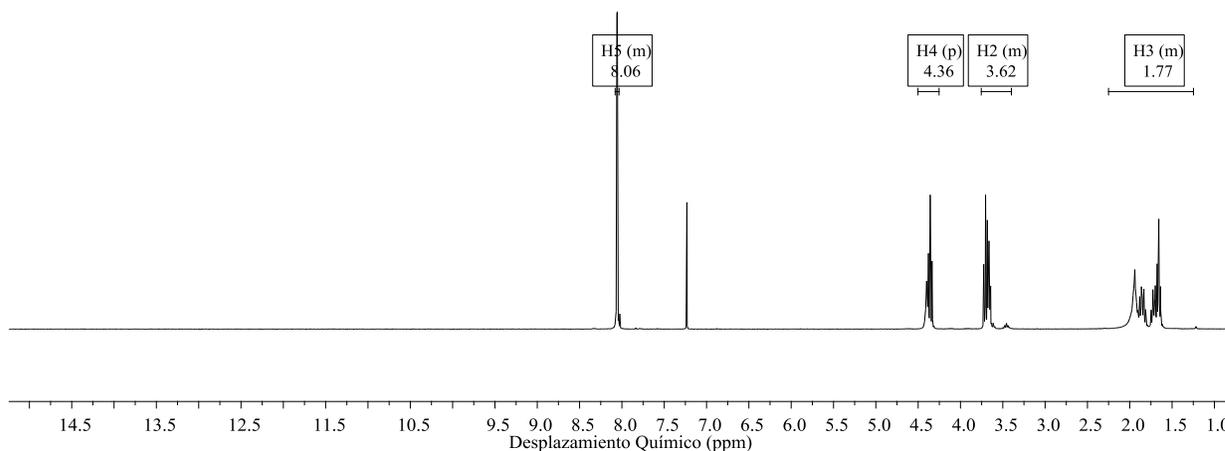
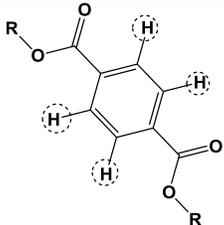


Figura 30: Espectro de $^1\text{HRMN}$ del poliéster PBT

El análisis de $^1\text{HRMN}$ se muestra en la Figura 30, junto con las asignaciones de cada grupo de protones del PBT (Figura 31), señalados en la Tabla 8.

Tabla 8: Asignación de señales de $^1\text{HRMN}$ para el PBT

Asignación	Proton asignado	δ_{Esperado} (ppm) [32]	$\delta_{\text{Observado}}$ (ppm)
H-O-CH ₂ -CH ₂	H2	3,74	3,62
CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	H3	1,62 – 1,67	1,77
CH ₂ -CH ₂ -O-C(=O)-R	H4	4,07 – 4,22	4,36
	H5	8,10 – 8,16	8,06
Solvente (CDCl ₃)	---	7,26	7,24
C-C(=O)-OH	---	~14,00 [33]	---
H-O-CH ₂ -CH ₂	---	4,50 [33]	---

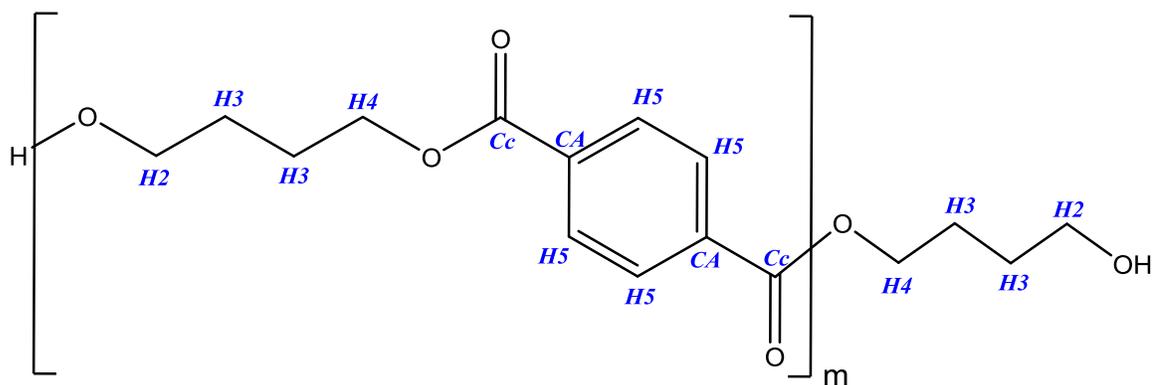


Figura 31: Asignación de protones y carbonos del PBT para los espectros de RMN

Las señales mostradas a 4.36, 3.62 y 1.77 ppm pueden ser asignadas a los protones H4, H2 y H3 de los grupos metilenos, mientras que la señal alrededor de 8.06 ppm es asignada a los protones del anillo aromático del poliéster (H5), la señal H2, al igual que en el caso del PBA, representa los protones del metileno unido directamente al grupo

terminal hidroxil; además tampoco se observa la señal de resonancia del proton del grupo $-\text{COOH}$ (alrededor de 14 ppm) o del $-\text{OH}$ (cerca de los 4.50 ppm), lo cual de nuevo puede atribuirse al limite de detección del equipo o a la ausencia de esta señal. Lo que permite inferir que la cadena del poliéster lineal PBT y al igual que el PBA, están terminadas por grupos hidroxil del diol.

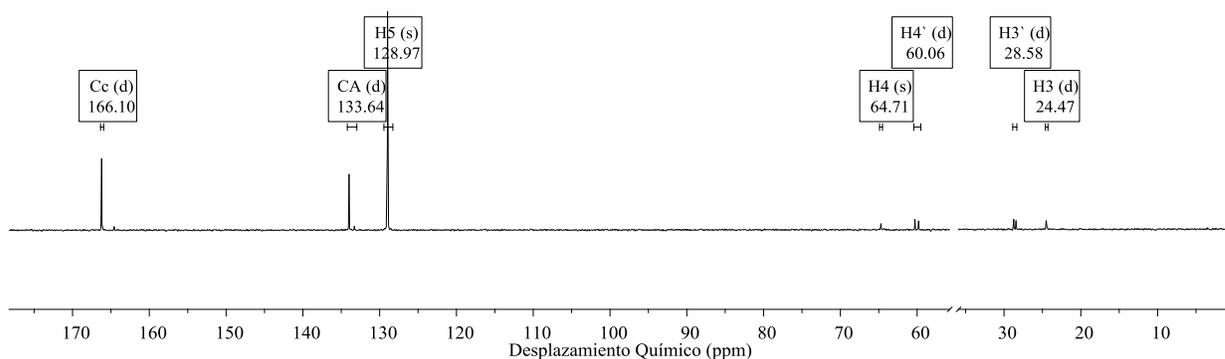


Figura 32: Espectro de $^{13}\text{CRMN}$ del poliéster PBT

La Figura 32 muestra el espectro $^{13}\text{CRMN}$ del poliéster PBT cuyas señales asignadas se encuentran en la Tabla 9, estas coinciden con lo reportado por Herrera y col. [17], los carbonos asignados en esta tabla, se señalan en la Figura 31. En este espectro se diferencian claramente las señales de los carbonos alifáticos de los aromáticos; para estos últimos se observan dos señales, una asociada a los carbonos unidos directamente al carbonilo (~ 133 ppm) y otra asociada a los carbonos aromáticos sin otros sustituyentes (~ 128). En cuanto a las señales de los carbonos alifáticos se encuentran cuatro señales de los grupos metilenos, de los cuales H3 y H4 están dentro de la unidad repetitiva, mientras que H3' y H4' son asociados a las señales del grupo terminal $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ encontrados [32] para alcoholes de cadena similar al 1,4-butanodiol, al igual que en el espectro de protones, no se observó señal del carbono carboxílico, solo presentes en los polímeros con culminación $-\text{COOH}$ (la cual para este tipo de ácido está alrededor de 164 -165 ppm).

Tabla 9: Asignación de las señales para el espectro de $^{13}\text{CRMN}$ del PBT

Carbono Asignado	δ Observado (ppm)	δ Reportado [17] (ppm)
Cc	166,10	165,70
CA	133,64	134,08 -134,02
H5	128,97	128,2 – 129,6* [32]
H4	64,71	64,85
H3	24,47	25,48
<i>H4'</i>	60,06	60-62* [32]
<i>H3'</i>	28,58	28-30* [32]
C-C(=O)-OH	---	164-165

En la Figura 33 se puede observar el análisis termogravimétrico del poliéster aromático PBT, se aprecia que la degradación térmica del poliéster comienza cerca de los 324°C y finaliza a los 464°C.

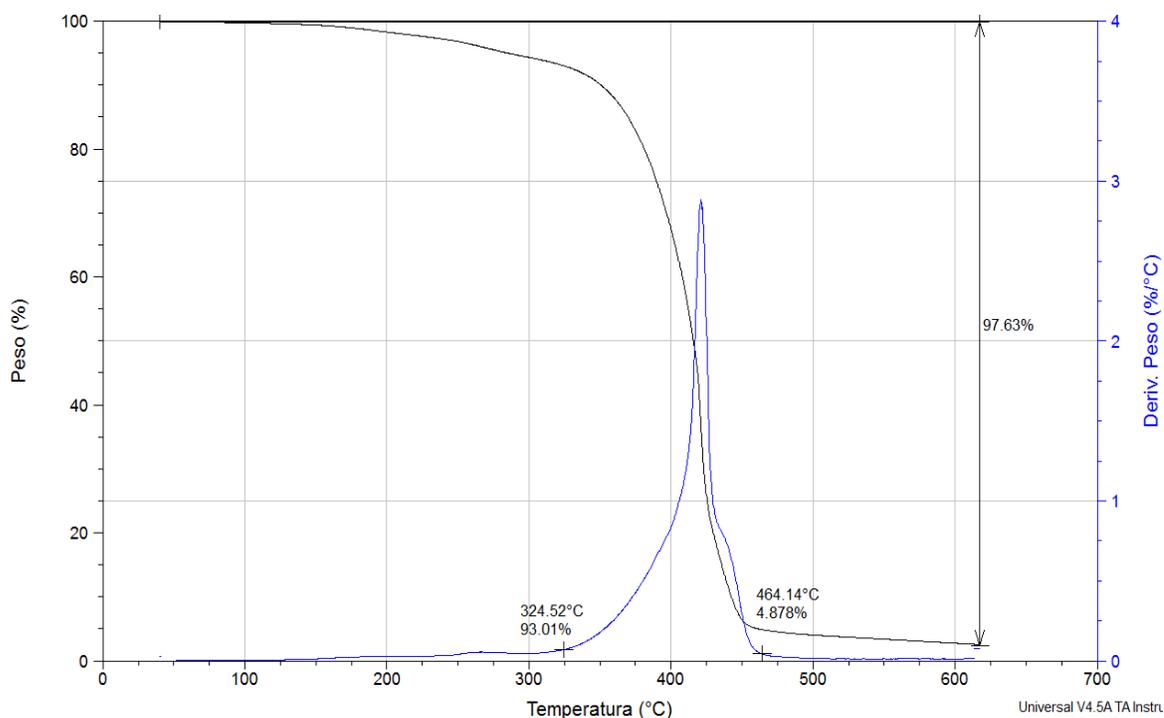


Figura 33: Termograma de TGA del poliéster PBT.

La temperatura de transición vítrea depende del grado de cristalinidad, y el método de medición. La temperatura de transición vítrea de PBT está en el rango de 30 a 50 ° C y el PBT totalmente amorfo tiene una temperatura de transición vítrea de 15 ° C, según lo determinado por extrapolación [40]. En la Figura 34, se observa el análisis del comportamiento térmico del poliéster PBT mediante DSC, en el cual se muestran el primer ciclo de calentamiento (curva negra), luego el enfriamiento de la muestra (curva azul) y el segundo ciclo de calentamiento (curva roja), esto para observar el comportamiento del poliéster luego de borrado su historial térmico.

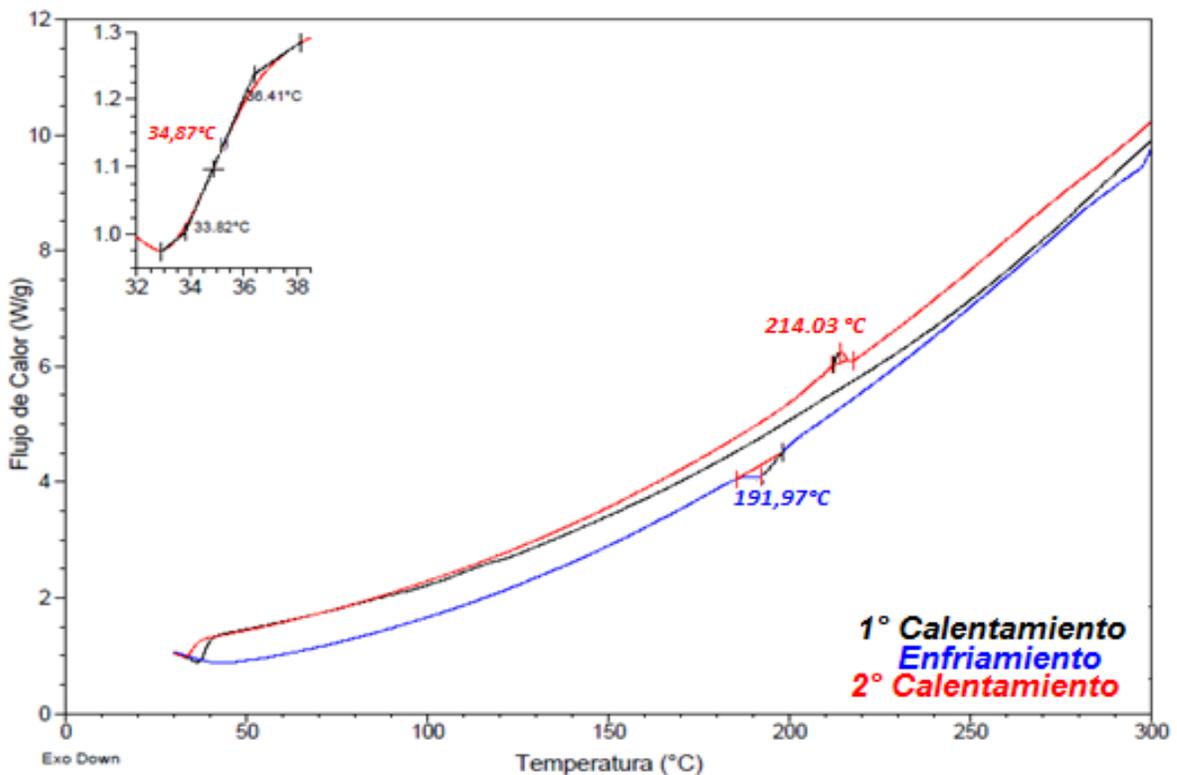


Figura 34: Termograma de DSC del poliéster PBT

Algunos autores reportan [41] para este poliéster, una temperatura de transición vítrea de 31 °C y temperatura de fusión e 223 °C, además, otros han observado [42] en análisis de

DSC de este poliéster, un pico endotérmico en el primer termograma de calentamiento, asociado a la temperatura de fusión de 227°C y luego dos picos endotérmicos en el segundo termograma de calentamiento, uno asociado a la temperatura de fusión del poliéster (226°C) y el otro (216 °C), asociado también a la temperatura de fusión, sin embargo este segundo pico es debido al proceso de fusión-recristalización durante el calentamiento. Este segundo pico a inferiores temperaturas puede deberse a los cambios de estructura de los cristales del PBT, a cambios en el tamaño de los cristalitos o la perfección, o a la variación de espesor de cristal [42]; además reportan la temperatura de cristalización del poliéster tomada del termograma de enfriamiento, es alrededor de 191 °C. En el termograma de la Figura 34, se observan picos asociados a la temperatura de transición vítrea (34,9 °C), de fusión (214 °C) y de cristalización (191,9 °C). Sin embargo, no se observa nada en el termograma del primer calentamiento, esto puede deberse a que el poliéster obtenido es inicialmente amorfo y que tras tratamiento térmico por debajo de la temperatura de inicio de la descomposición (324 °C) observada en el análisis de TGA, se obtiene el poliéster semicristalino.

Con base a la información obtenida mediante los análisis de FTIR, ¹H RMN, ¹³C RMN, TGA y DSC, se puede inferir que el producto obtenido es efectivamente el poli(butilén Tereftalato), que no contiene restos del diol o del diácido y cuyos grupos terminales de las cadenas provienen mayoritariamente del diol.

5.3. Copolimerización.

Como se describió previamente los copoliésteres fueron preparados mediante el método de policondensación en fundido. Se prepararon cinco copoliésteres con diferentes proporciones de los respectivos poliésteres PBA y PBT. De igual manera que en la

reacción de poliesterificación, esta reacción se llevó a cabo hasta que la viscosidad de la mezcla detuvo la agitación, en la Tabla 10 se muestran los porcentajes de los poliésteres añadidos y la cantidad del copoliéster obtenido junto con los respectivos tiempos de reacción y el tiempo que se le aplicó vacío a la mezcla durante el cual se agregó un ligero aumento de temperatura como se señala en la Tabla 4, esto aseguró que el exceso de diol, junto con el catalizador fueran eliminados de la mezcla y fueran recolectados en la trampa de vacío. Esto se debe a que la temperatura final de reacción está por encima de la temperatura de ebullición normal del diol (235 °C) y por encima de la temperatura de ebullición del catalizador al vacío (206 °C/ 10 mmHg). En la Tabla 10 se muestra la cantidad de los copoliésteres obtenidos, junto con las proporciones usadas de los poliésteres y los respectivos tiempos de reacción.

Tabla 10: Copoliesterificación

Copolyéster (PBA/PBT)	% en peso de poliéster teórico		PBAT (± 0,0001)g	Tiempo de reacción (min)	
	% PBA	% PBT		t _{reacción}	t _{vacío}
PBAT-1 (90/10)	89,9	10,1	2,2934	39	20
PBAT-2 (70/30)	70,9	29,1	2,6532	38	16
PBAT-3 (50/50)	50,4	49,6	2,7489	37	21
PBAT-4 (30/70)	31,0	69,0	2,6131	38	23
PBAT-5 (10/90)	10,0	90,0	2,7455	41	20

5.3.1. Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR):

En la Figura 35 se indican las señales para el copoliéster PBAT-1. Las señales más importantes para todos los copoliésteres son resumidas en la Tabla 11.

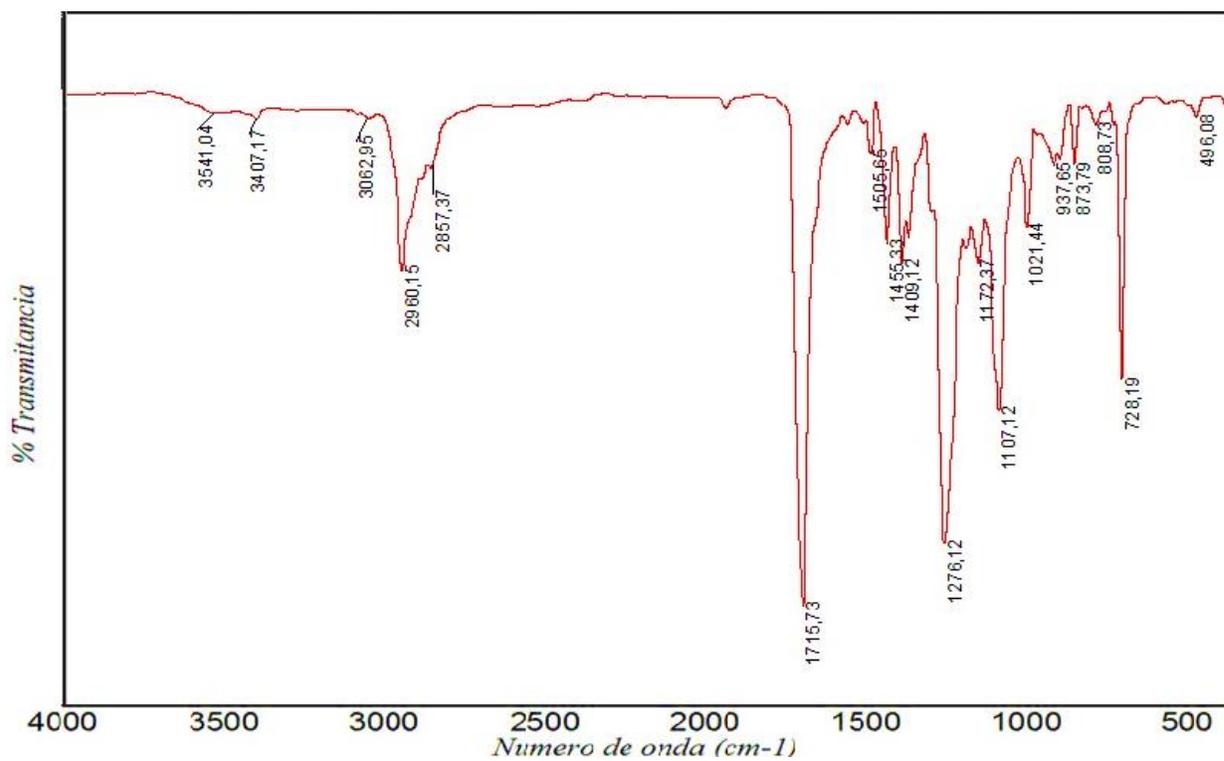


Figura 35: Señales el espectro de infrarrojo (FTIR) para el copoliéster PBAT-1

En la Figura 36 se muestran los espectros de infrarrojo de todo el grupo de copoliésteres sintetizados, en este se observa como todos poseen las mismas señales características, con diferentes intensidades relativas según las proporciones de ambos homopoliésteres (PBT/PBA) de copolímero.

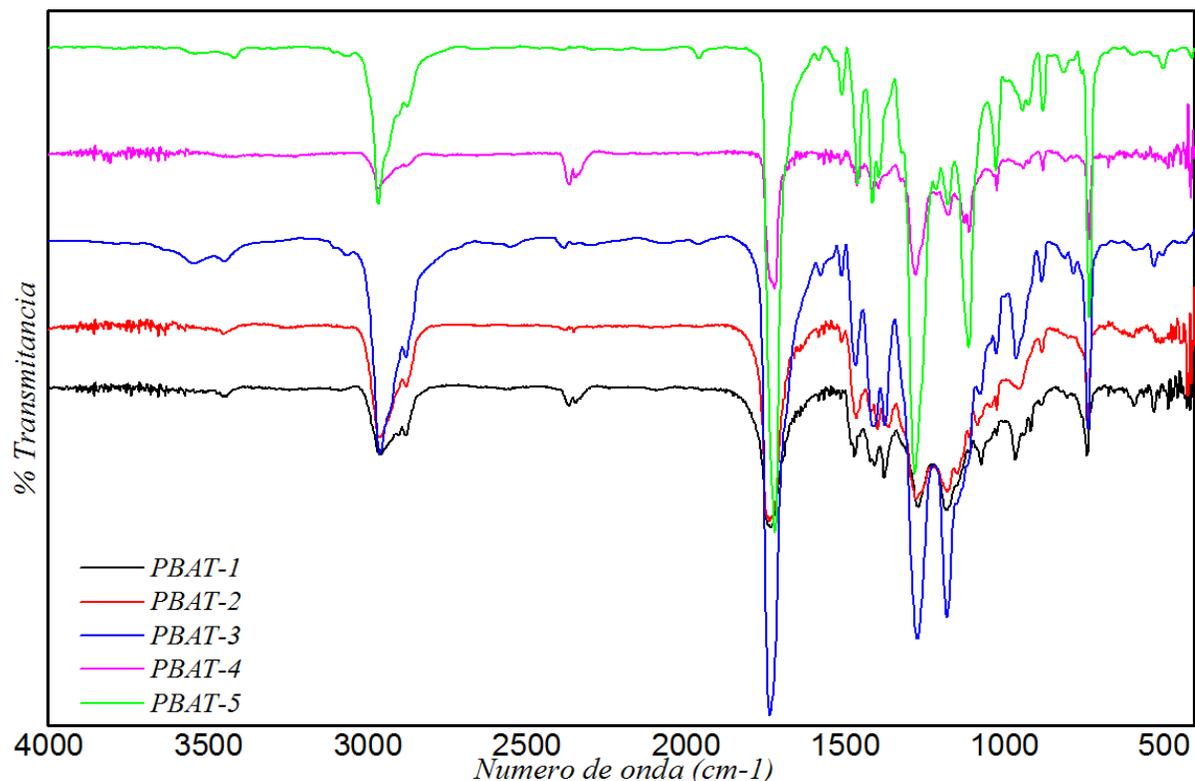


Figura 36: Espectros de infrarrojo de las distintas mezclas del Copoliésteres de PBAT.

Alrededor de los 3407 cm^{-1} pueden observarse señales características del estiramiento del enlace O-H de los grupos terminales de la cadena del poliéster, por ello se observan de baja intensidad. La señal 3062 cm^{-1} puede ser asignada a vibración de estiramiento del enlace C-H del anillo de benceno. Las señales a 2960 cm^{-1} y 2857 cm^{-1} son asignadas a la tensión asimétrica y simétrica respectivamente de los enlaces C-H de los grupos metilénicos alifáticos ($-\text{CH}_2$); 1505 , 1578 cm^{-1} la vibración del esqueleto del anillo de benceno; 1455 cm^{-1} el modo de deformación en el plano de los CH_2 ; 1409 cm^{-1} modo de deformación del O- CH_2 ; 1276 y 1107 cm^{-1} modo de estiramiento de C-O; 1021 cm^{-1} al modo de deformación en el plano del $=\text{C-H}$; 873 , 728 cm^{-1} deben ser asignados al modo de deformación fuera del plano $=\text{C-H}$ del anillo de benceno; la señal a 873 cm^{-1} aparece generalmente a 830 cm^{-1} , este desplazamiento es influenciado por la conjugación del C=O y el anillo de benceno. En pico a 1715 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión

del enlace C=O, al observar más detalladamente el espectro de cada copoliéster se observa que hay dos picos solapados, uno representando al carbonilo unido a la cadena alifática (PBA) y otro al carbonilo unido al anillo aromático (PBT). En la Deconvolución estos picos como se muestra en la siguiente serie de figuras (Figura 37, Figura 38, Figura 39, Figura 40 y Figura 41) se pueden observar ambos picos y la diferencia en la proporción de ambos, en las cuales se tiene desde Figura 37 hasta 10% PBA con 90% PBT en la Figura 41 (los porcentajes mostrados son másicos), además se observa que en esta serie de figuras el ajuste de los picos (suma de picos, de color azul en los espectros), está muy cercano al pico real.

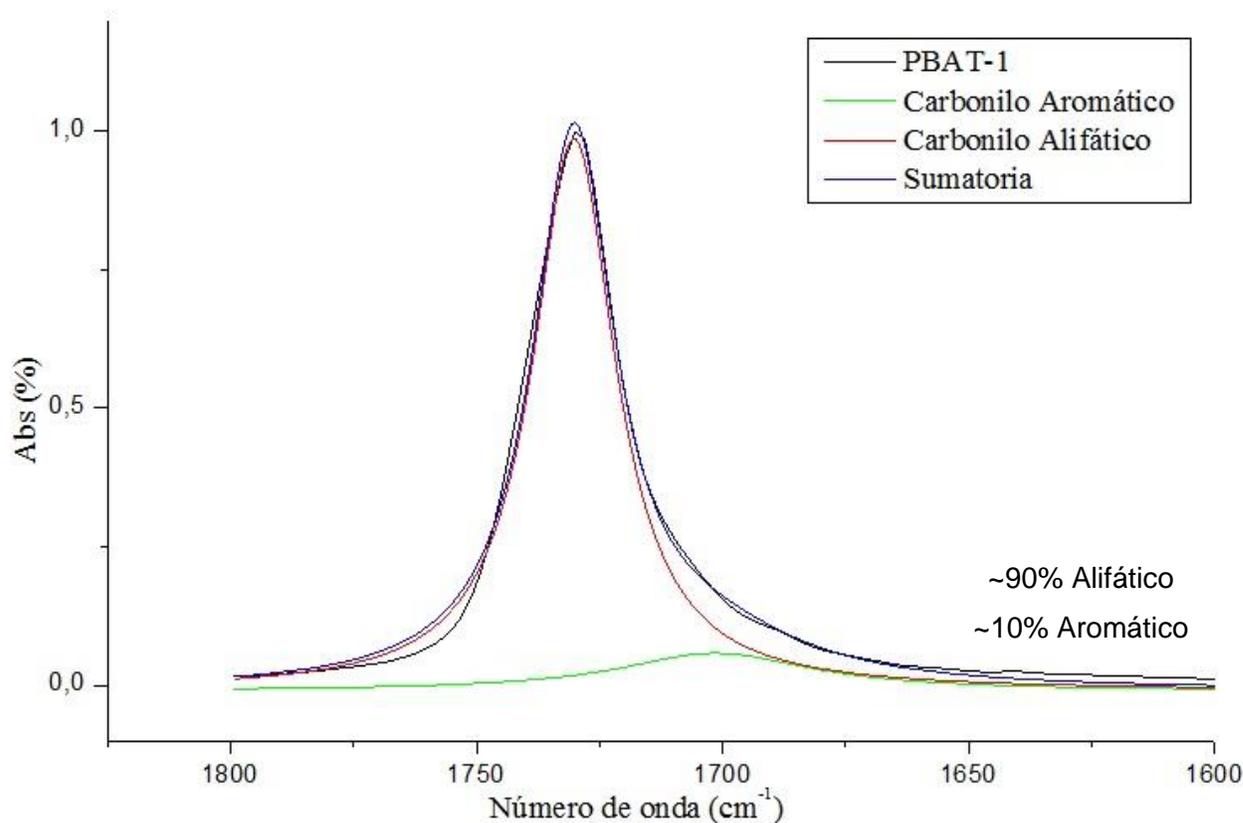


Figura 37: PBAT-1 (PBT/PBA 10/90). Picos 1731 cm⁻¹ y 1710 cm⁻¹, carbonilo alifático y aromático respectivamente.

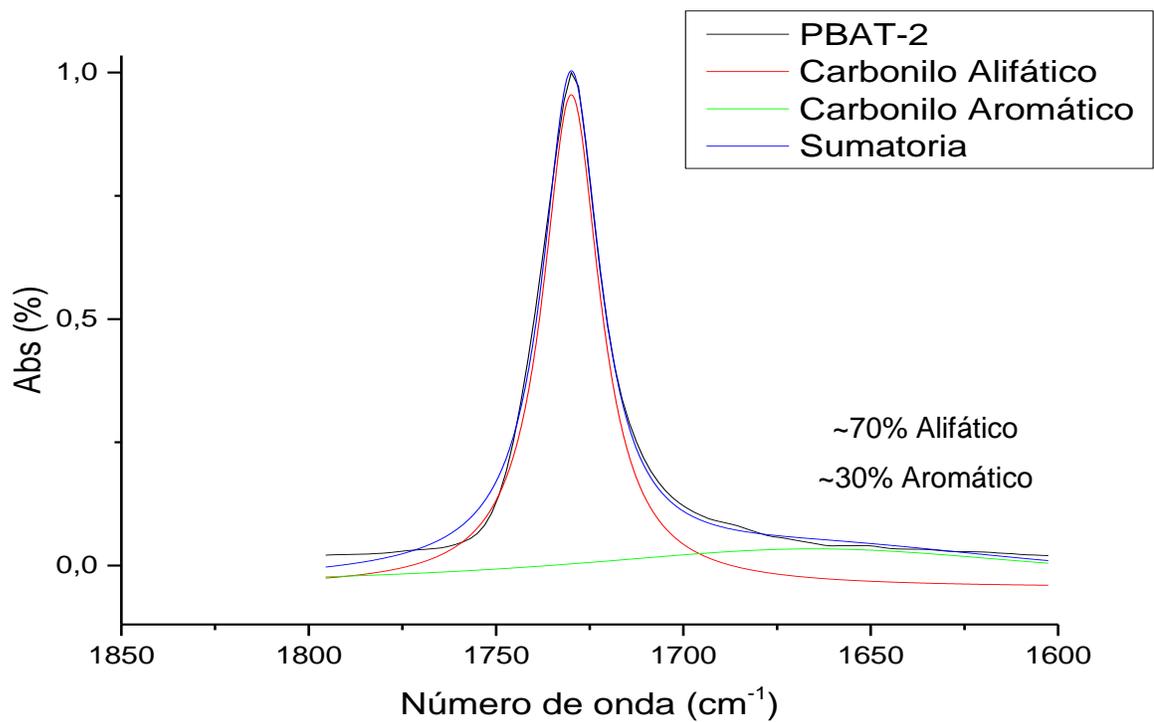


Figura 38: PBAT-2 (PBT/PBA 30/70). Picos 1731 cm⁻¹ y 1713 cm⁻¹, carbonilo alifático y aromático respectivamente.

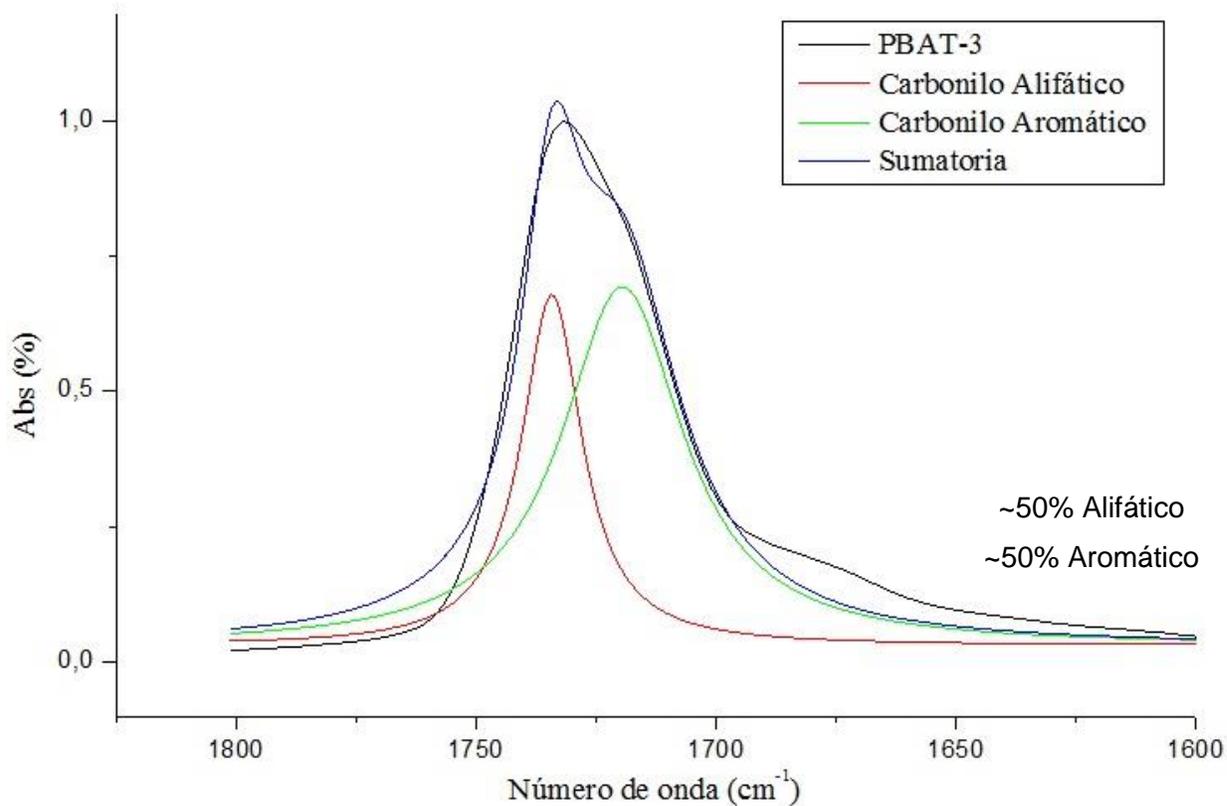


Figura 39: PBAT-3 (PBT/PBA 50/50). Picos 1733 cm⁻¹ y 1716 cm⁻¹, carbonilo alifático y aromático respectivamente.

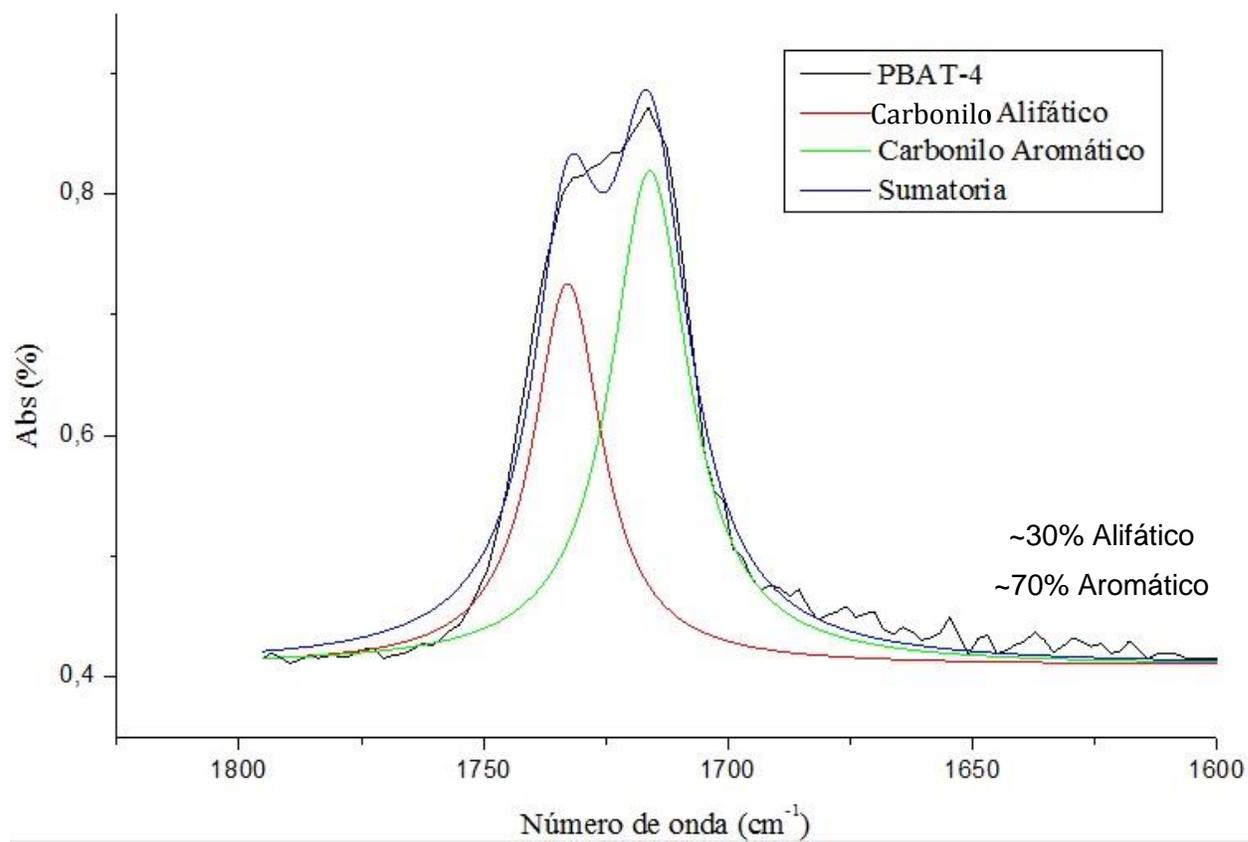


Figura 40: PBAT-4 (PBT/PBA 70/30). Picos 1734 cm⁻¹ y 1716 cm⁻¹ carbonilo alifático y aromático respectivamente.

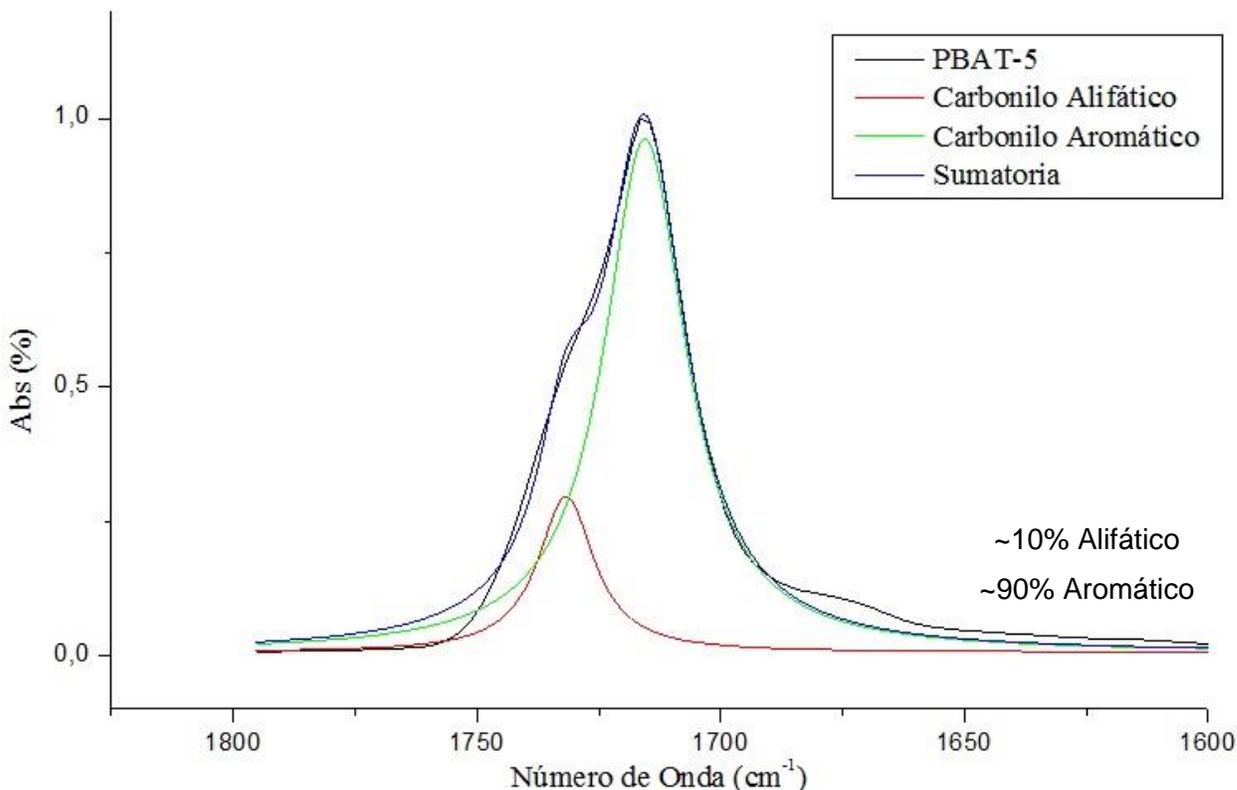


Figura 41: PBAT-5 (PBT/PBA 90/10). Picos 1733 cm⁻¹ y 1714 cm⁻¹, carbonilo alifático y aromático respectivamente.

Como se observa en el espectro de infrarrojo del PBA en la Figura 23, el pico correspondiente a la absorción del enlace C=O de un poliéster alifático se encuentra alrededor de 1730 cm⁻¹ y para los poliésteres aromáticos, como el infrarrojo del PBT en la Figura 29 cuya banda de absorción está alrededor de 1711 cm⁻¹. La conjugación sobre la cadena principal, que presenta PBT disminuye la frecuencia de la banda de tensión C=O, lo que lleva la banda de un alifático de 1730 cm⁻¹ hasta alrededor de 1715-1720 cm⁻¹ para este compuesto aromático. Además en el grupo de espectros de la Figura 36, en torno a 1270 cm⁻¹ y 1170 cm⁻¹ se encuentran dos picos que corresponden a osciladores acoplados con participación del estiramiento de los enlaces C-O (C-C(=O)-O y O-C-C). También se observan picos alrededor de 1630 cm⁻¹ o 1650 cm⁻¹, a veces muy cercanos al pico de carbonilo que se muestra ancho, este es característico de los enlaces

C=C. Otra señal característica en compuestos aromáticos para-sustituídos presentan una banda de flexión fuera del plano en el rango 860-780 cm^{-1} , en este caso los espectros la muestran alrededor de 873 cm^{-1} , la cual muestra una intensidad muy baja debido a diferencia de proporciones entre cadenas aromáticas y alifáticas, ya que estas últimas forman parte tanto de la cadena proveniente del ácido adípico como la proveniente del diol. La señal más característica de estos grupos alifáticos (-CH₂-) se encuentra en los espectros en la zona de 720-730 cm^{-1} con un pico agudo debido presencia de cuatro o más metilenos adyacentes y se asocia a la flexión en el plano de metilenos o *rocking*. Los picos alrededor de 730, 1142 y 1172 cm^{-1} son característicos y pueden ser utilizados como indicadores en la identificación del PBAT [43]. Un resumen de todas estas señales de los cinco copoliésteres se puede observar en la Tabla 11, junto con la señal a la cual pertenecen.

Tabla 11: Señales de infrarrojo características de los copoliésteres.

Señal	PBA	PBAT-1	PBAT-2	PBAT-3	PBAT-4	PBAT-5	PBT
O-H	3445	3444	3447	3435	3447	3412	3326
C-H (Aromático)	---	-----	3097, 3054	3097, 3060	3094, 3057	3099, 3058	3105, 3070
C-H (Alifático)	2956, 2873	2954, 2874	2956, 2873	2960, 2872	2960, 2875	2960, 2870	2955, 2868
C=O (Arom, Alif)	1731	1739, 1723	1739, 1720	1733, 1716	1731, 1714	1733, 1714	1711
C=C (Aromático)	---	1654	1637	1639	1654	1658	1600- 1581
C-O	1214, 1174	1266, 1177	1270, 1173	1272, 1169	1273, 1171	1276, 1172	1274, 1103
C-H (Aromático)	---	877	876	874	873	873	872
C-H (Alifático)	734	735	733	728	727	728	726

5.3.2. Analisis de resonancia magnetica nuclear de protones (^1H RMN).

En la siguiente serie de figuras (Figura 43, Figura 44, Figura 45 y Figura 46) se muestran los espectros de ^1H RMN de los copoliésteres preparados del tipo mostrado en la Figura 42 y un resumen de estas señales se encuentra en la Tabla 12.

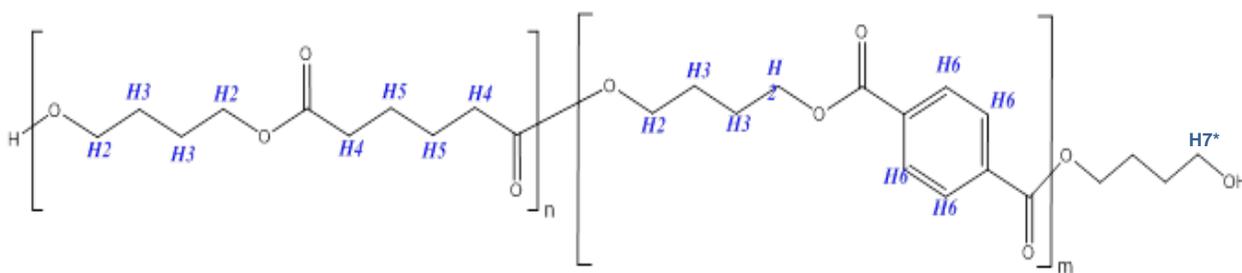


Figura 42: Asignación de señales de ^1H RMN de los copoliésteres

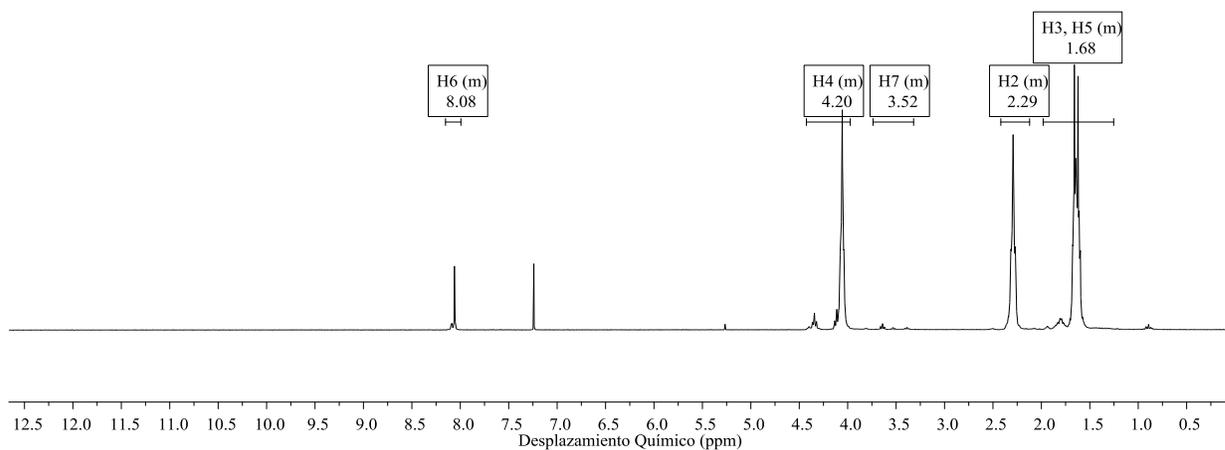


Figura 43: Espectro de ^1H RMN del copoliéster PBAT-1

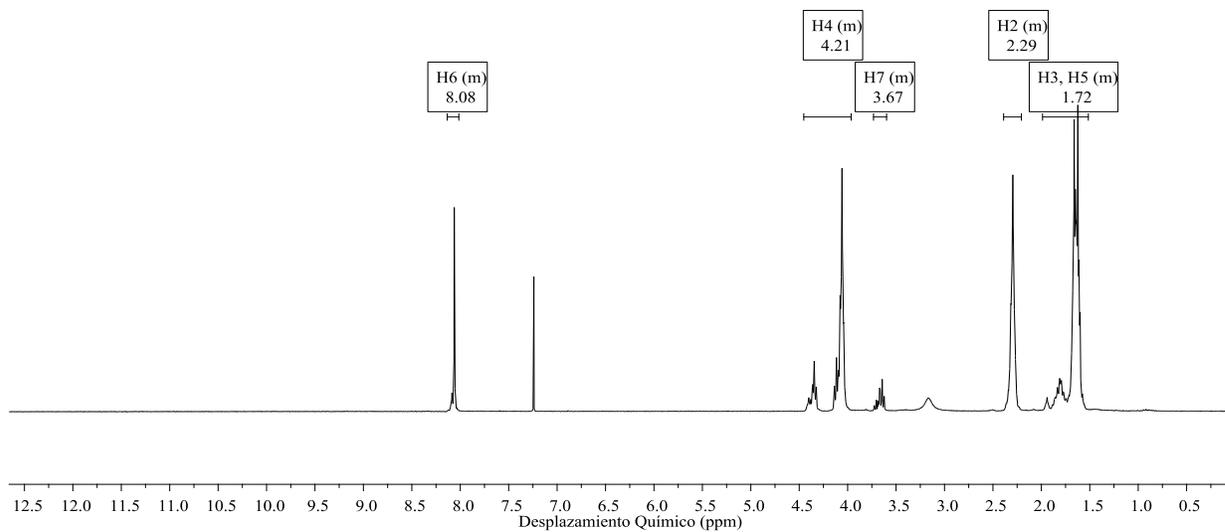


Figura 44: Espectro de ¹HRMN del copoliéster PBAT-2

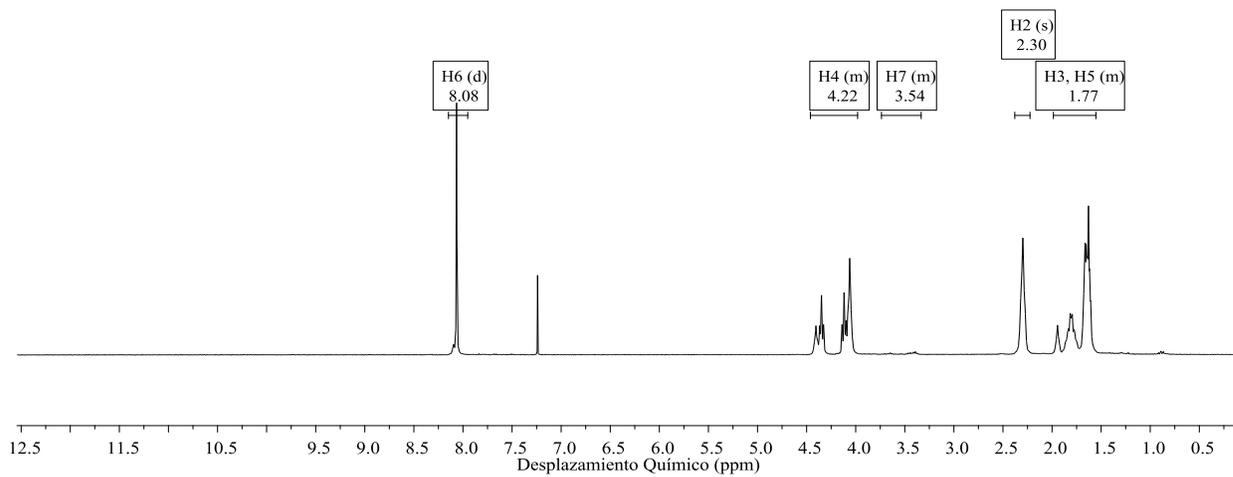
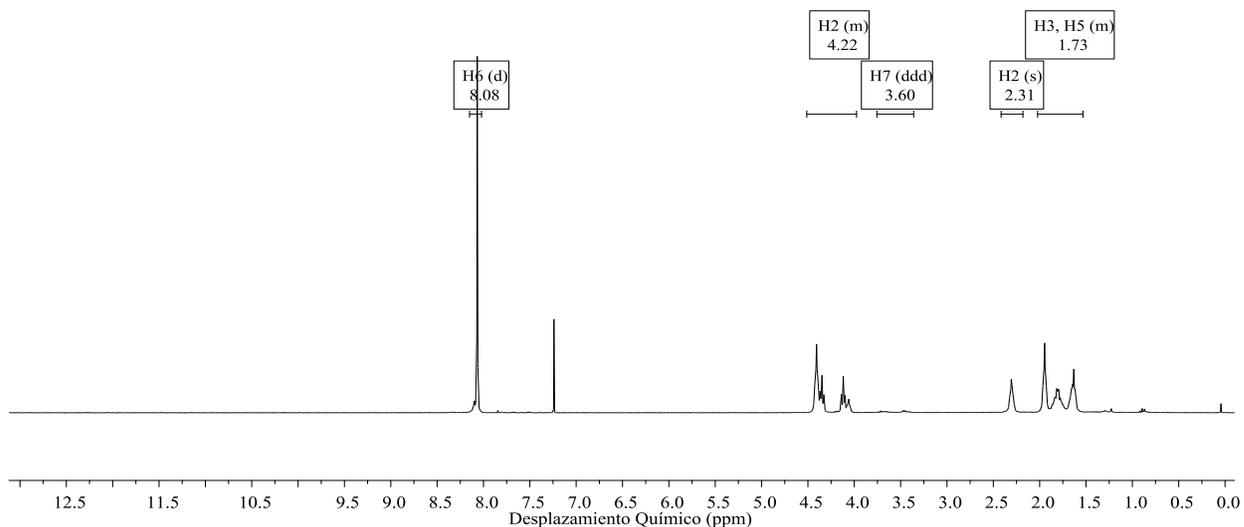
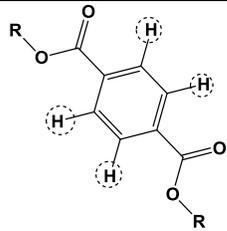


Figura 45: Espectro de ¹HRMN del copoliéster PBAT-3

Figura 46: Espectro de $^1\text{HRMN}$ del copoliéster PBAT-5Tabla 12: Asignación de señales de $^1\text{HRMN}$ para los copoliésteres.

Asignacion	Proton asignado	δ_{Esperado} [32] (ppm)	$\delta_{\text{Observado}}$ (ppm)					
			PBA	PBAT -1	PBAT -2	PBAT -3	PBAT -5	PBT
$\text{H-O-CH}_2\text{-CH}_2$	*H7	3,59	3,63	3,52	3,67	3,54	3,60	3,62
$\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2$	H3, H5	1,62 – 1,67	1,64	1,68	1,72	1,77	1,73	1,77
$\text{CH}_2\text{-O-C(=O)-R}$	H2	4,07 – 4,22	4,05	4,20	4,21	4,22	4,22	4,36
$\text{R-O-C(=O)-CH}_2\text{-}$	H4	2,29 – 2,32	2,28	2,29	2,29	2,30	2,31	----
	H6	8,16 – 8,23	---	8,08	8,08	8,08	8,08	8,06
Solvente (CDCl_3)	----	~ 7,26	7,24	7,24	7,24	7,24	7,24	7,24

Como se puede observar en la Tabla 12, en los espectros de $^1\text{HRMN}$ de los copoliésteres no se observa la señal relacionada al grupo terminal del tipo $-\text{OH}$ (comúnmente encontrada en 4.50 ppm para este diol) o asociada al protón del grupo carboxílico (presente alrededor entre 14 y 10 ppm, como se muestran en la Tabla 7 y Tabla 8), sin embargo se presenta la señal de los protones *H7 , los cuales corresponden a un grupo metileno unido a un hidroxilo ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{H}$) [32]. Esto se toma como la señal correspondiente al grupo terminal por lo que se puede suponer que la cadena de los copoliésteres PBAT están terminadas por grupos hidroxil del diol. Para determinar la composición molar de los homopoliésteres en el copoliéster, se realizó la integración de los picos ubicados en 8.08 ppm (C-H, aromáticos) y 2.29 ppm (O-C(=O)- CH_2 -, del adipato), los cuales son los más representativos de las unidades de PBT y PBA respectivamente, las áreas se encuentran en la Tabla 13, donde también se muestran las respectivas proporciones de los distintos copoliésteres, determinado por la relación de las áreas de los respectivos picos.

Tabla 13: Relación másica y molar de los copoliésteres

Copolyéster	Área de los picos		Porcentaje másico (%)		Porcentaje molar (%)	
	PBT	PBA	PBT	PBA	PBT	PBA
PBAT-1	22089	274495	10,1	89,9	7,4	92,6
PBAT-2	42953	202963	29,1	70,9	17,5	82,5
PBAT-3	111466	211228	49,6	50,4	34,5	65,5
PBAT-5	159625	353160	90,0	10,0	68,9	31,1

5.3.3. Analisis termogravimetrico (TGA).

En la Figura 47 se muestran los termogramas de TGA de los copoliésteres preparados, en ellos se muestra una misma tendencia con mínimas diferencias, en la Tabla 14 se

muestra una descripción de las pérdidas térmicas de cada copoliéster, marcadas en el termograma de la primera derivada del porcentaje en peso en función de la temperatura, mostrado en la Figura 48, y se compara con los poliésteres individuales, en la previamente mencionada tabla.

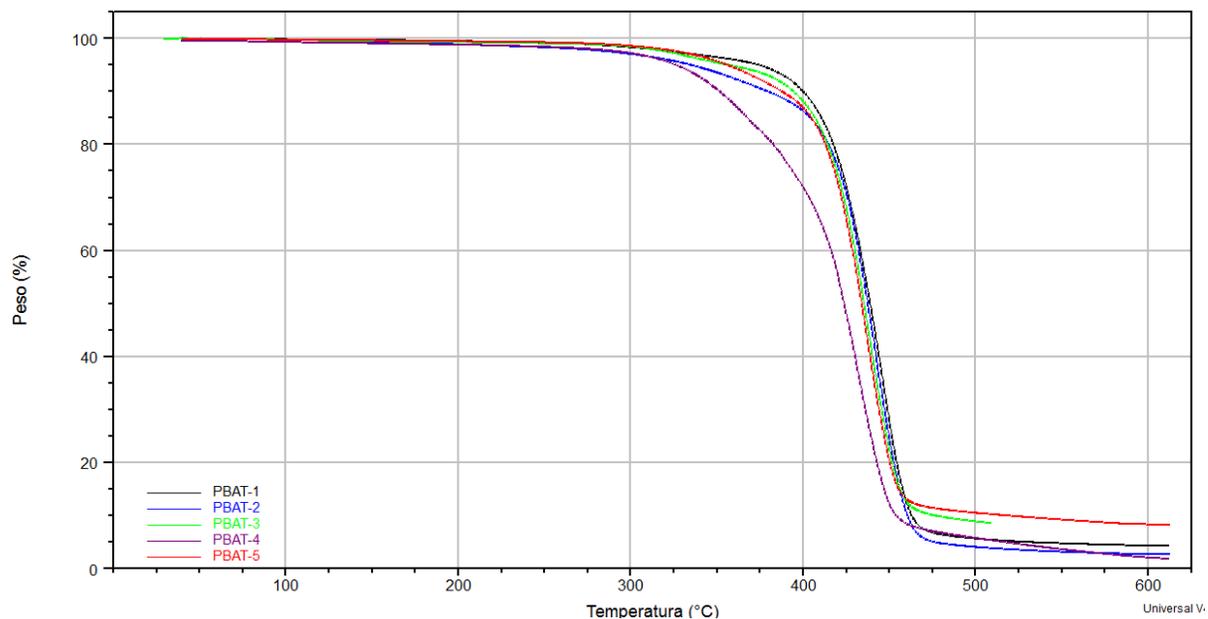


Figura 47: Termograma de los copoliésteres preparados (TGA)

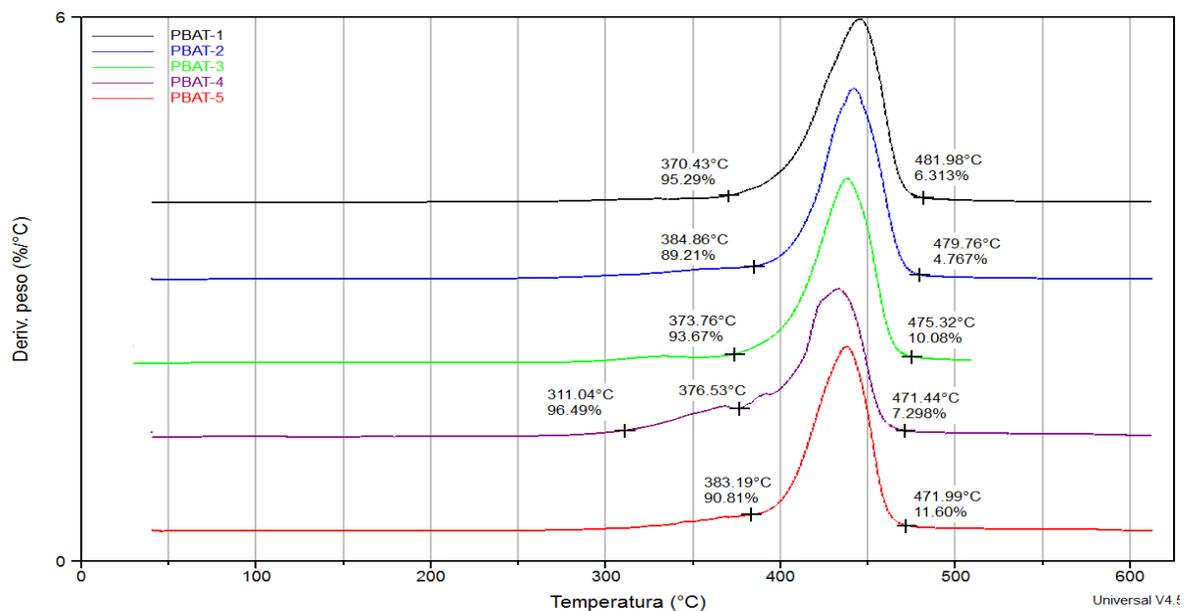


Figura 48: Termograma de la derivada %peso respecto a la temperatura.

Es evidente que todos los copoliésteres poseen una temperatura de degradación inicial superior a la de los homopoliésteres iniciales, como se observa en la Tabla 14 difieren entre 60°C – 100 °C, además su temperatura de degradación final también es superior pero con diferencias menos significativas y que su pérdida de peso están en el mismo rango sin mostrar una aparente relación con las proporciones de los poliésteres en cada copoliéster. Sin embargo a pesar de esto, los copoliésteres sintetizados presentan mayor estabilidad térmica que los poliésteres a partir de los cuales se prepararon.

Tabla 14: Temperaturas de degradación y pérdidas de masa.

	PBA	PBAT-1	PBAT-2	PBAT-3	PBAT-4	PBAT-5	PBT
Degradación inicial. (°C)	287-362	---	---	311-376	---	---	----
Comienzo de la degradación (°C)	362	370	384	376	376	383	324
Final de la degradación (°C)	467	482	479	475	471	472	464
Pérdida total (%)	99,22	95,58	97,28	91,37	97,80	91,27	97,63

5.3.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

En la Figura 49 se muestran los termogramas de DSC de los copoliésteres preparados, donde las partes de la curva con pendientes positivas indican el calentamiento de la muestra y la parte de pendiente negativa el enfriamiento, en ellos se muestra una misma tendencia con mínimas diferencias, destacando el PBAT-1 (Negra) y el PBAT-2 (Verde) por poseer picos de fusión ligeramente inferiores a la temperatura de fusión del PBA, en 48 °C y 40°C respectivamente.

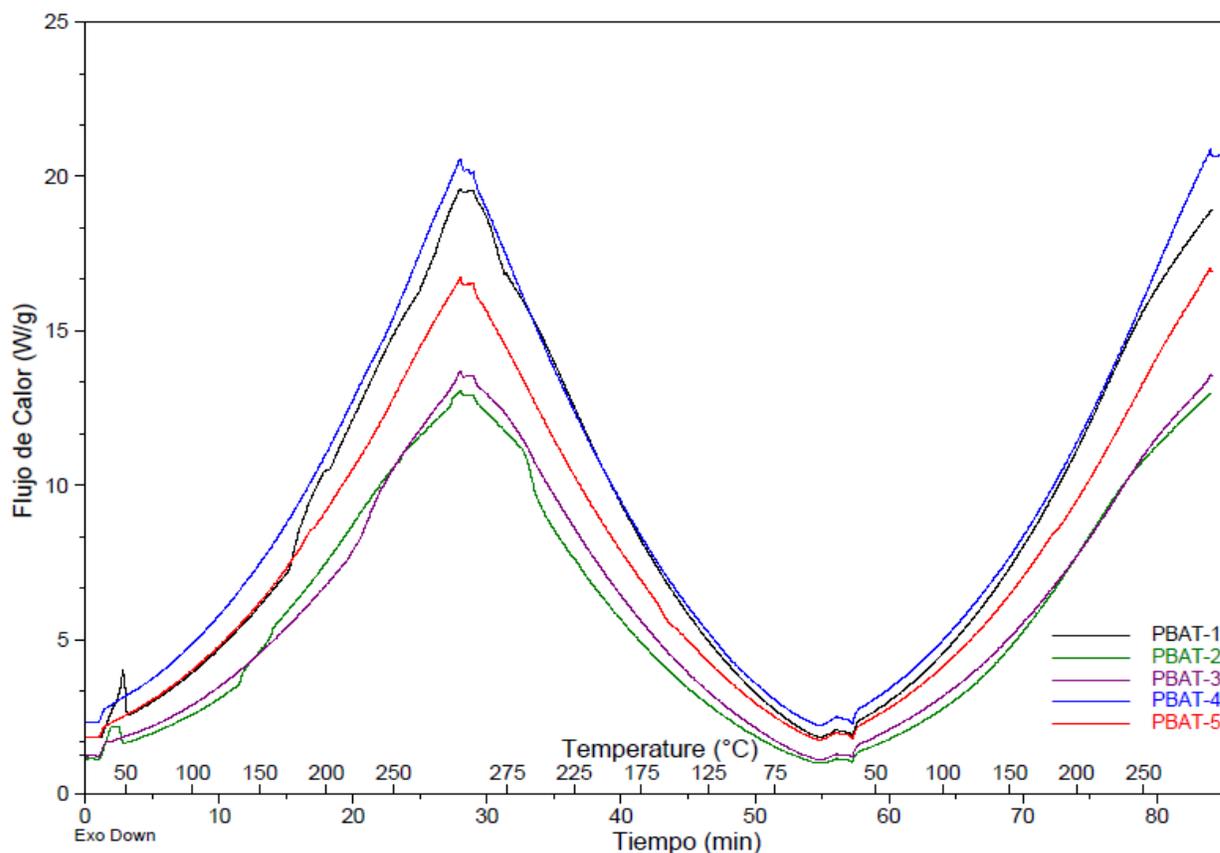


Figura 49: Termograma de los copoliésteres preparados (DSC)

Se puede señalar por lo tanto, que las composiciones molares obtenidas mediante la integración de los espectros de ^1H RMN son bastante acertadas ya que como se observa en la Figura 49 los copoliésteres PBAT-1 y PBAT-2 (7,7% y 16,75 en mol de PBT respectivamente) presentan durante el primer calentamiento, picos de fusión (48 °C y 40°C respectivamente) alrededor de las temperaturas observadas en otros trabajos [10], donde para muestras con porcentaje molar de BT de 10% obtienen temperaturas de fusión de entre 45-50 °C, mientras que para muestras con 20%, la temperatura de fusión observada está entre 30-45 °C. Para el PBAT con 44% y 50% de BT, la temperatura de fusión reportada es de 115 y 120 °C respectivamente, con temperaturas de transición vítrea por debajo de -30°C [44]. Sin embargo, los otros copoliésteres no muestran picos de fusión definidos por lo que estos pueden estar en un estado amorfo y dado a que la

temperatura de transición vítrea está por debajo del límite de medición del equipo, esta no pudo ser determinada.

Debido a la estructura al azar del copoliéster, el PBAT generalmente no puede cristalizar de manera significativa, por lo que tiene un amplio rango de fusión a diferencia de cualquiera de la serie de homopoliésteres alifáticos o aromáticos [45]: poli (adipato de butileno) y poli (tereftalato de butileno), respectivamente, es por ello que a medida que se introduce una mayor cantidad de PBT al copoliéster, este deja de comportarse como el PBA y dejan de observarse picos de fusión definidos.

Los comportamientos de las curvas posteriores, de enfriamiento y segundo calentamiento no muestran transiciones visibles, similar al comportamiento observado en el poliéster PBA, en el cual el poliéster se solidifica a velocidades de enfriamiento rápido a un estado amorfo vítreo en el cual no se observa pico de fusión durante el segundo calentamiento [38].

6.- CONCLUSIONES.

- ❖ La síntesis de los poliésteres del ácido adípico (PBA) y tereftálico (PBT) es factible mediante la esterificación directa de estos ácidos con 1,4-Butanodiol, sin embargo, genera principalmente poliésteres no cristalinos.

- ❖ El copoliéster, poli (butilén Adipato-co-Tereftalato) con distintas proporciones de los homopolíesteres fue exitosamente sintetizado por policondensación en fundido.

- ❖ Los análisis mediante espectroscopia de infrarrojo y resonancia magnética nuclear de protones muestran efectivamente que los poliésteres sintetizados poseen diferentes porcentajes de PBA y PBT en su estructura, además de permitir determinar la proporción molar de estos, obteniendo copoliésteres en un rango de 8% a 69% molar de unidades de PBT.

- ❖ Los análisis termogravimétricos indican que los copoliésteres preparados tienen un comportamiento similar a los homopolíesteres y que su temperatura de descomposición está por encima de 370°C, por lo que este puede ser procesado a temperaturas inferiores a esta.

7.- RECOMENDACIONES.

- ❖ Realizar estudios de los tiempos de reacción y de vacío en la síntesis de los poliésteres, realizando un seguimiento del peso molecular de los poliésteres obtenidos mediante diversas técnicas.

- ❖ Realizar estudios de biodegradabilidad de los copoliésteres con diferentes proporciones de homopoliésteres.

- ❖ Realizar estudios de fusión-cristalización de los poliésteres y copoliésteres para estudiar sus estados cristalinos o semi-cristalinos y el efecto de estos sobre las propiedades físicas del material.

- ❖ Realizar estudios de las propiedades mecánicas de los copoliésteres y conjunto al estudio de biodegradabilidad, encontrar la proporción de homopoliésteres que posee la mejor combinación entre propiedades mecánicas y biodegradabilidad.

8.- APÉNDICE

El cálculo de las relaciones molares de los copoliésteres se llevó a cabo de la siguiente manera:

La fracción de adipato (f_A) se determinó mediante la relación entre el área del pico característico de la sección alifática y la suma del área del pico característico de la sección alifática (2.29 ppm) con el área del pico característico de la sección aromática (8.08 ppm). De igual forma se realizó para la fracción de tereftálato (f_T) [17].

$$f_A = \frac{A_{2.29 \text{ ppm}}}{A_{2.29 \text{ ppm}} + A_{8.08 \text{ ppm}}} \qquad f_T = \frac{A_{8.08 \text{ ppm}}}{A_{2.29 \text{ ppm}} + A_{8.08 \text{ ppm}}}$$

Por ejemplo, para el PBAT-1 con las áreas listadas en la Tabla 13, tenemos:

$$f_A = \frac{274495}{22089 + 274495} = \frac{274495}{296584} = 0.9255$$

$$\%_A = (0.9255 \times 100) = 92.55\% \cong 92.6\%$$

$$f_T = \frac{22089}{22089 + 274495} = \frac{22089}{296584} = 0.0745$$

$$\%_T = (0.0745 \times 100) = 7.45\% \cong 7.4\%$$

Para los demás copoliésteres se realizaron los mismos cálculos.

9.- ANEXOS

Espectros de Infrarrojo de los copoliésteres del PBAT.

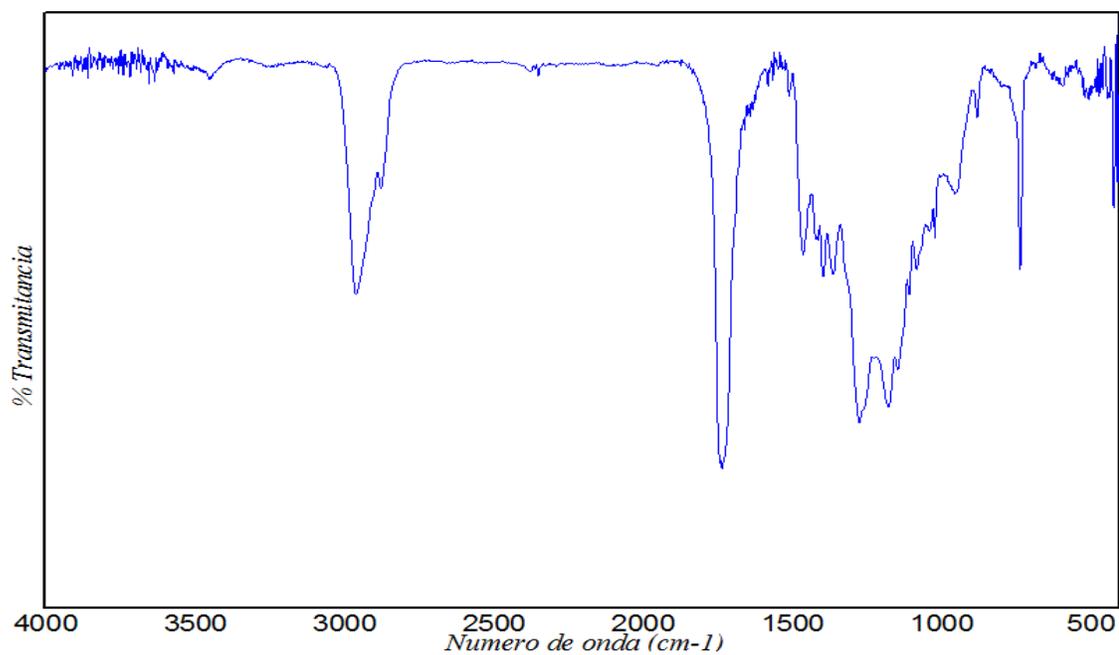


Figura 50: Espectro de infrarrojo del Copoliéster PBAT-1

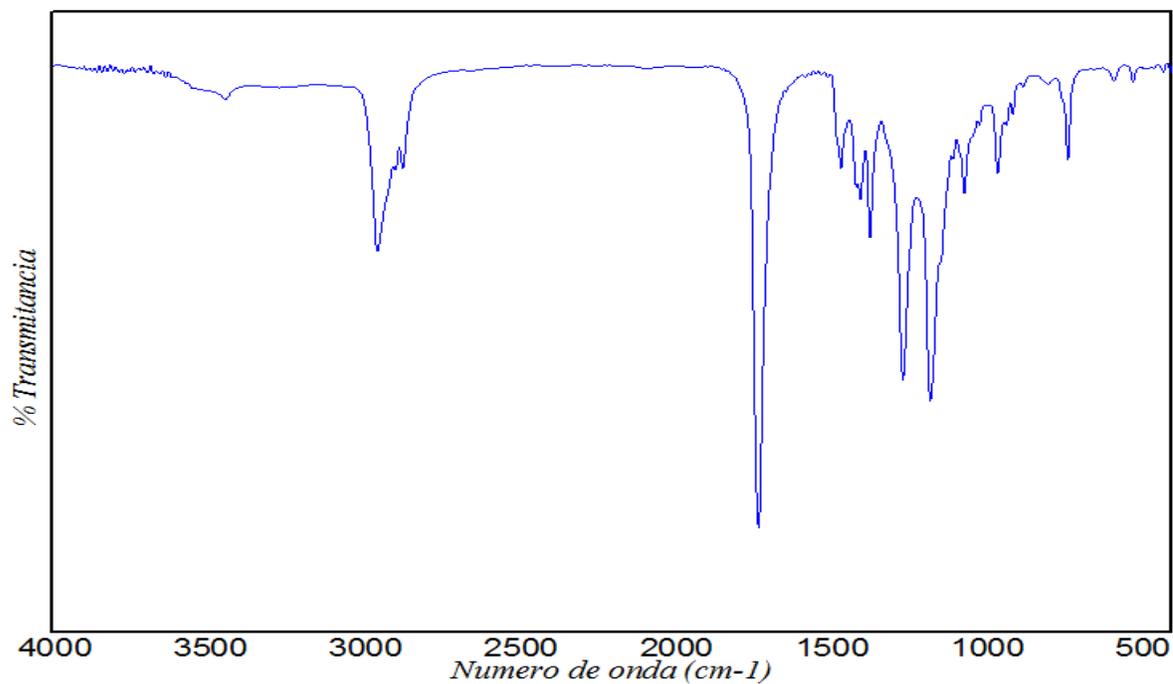


Figura 51: Espectro de infrarrojo del Copoliéster PBAT-2

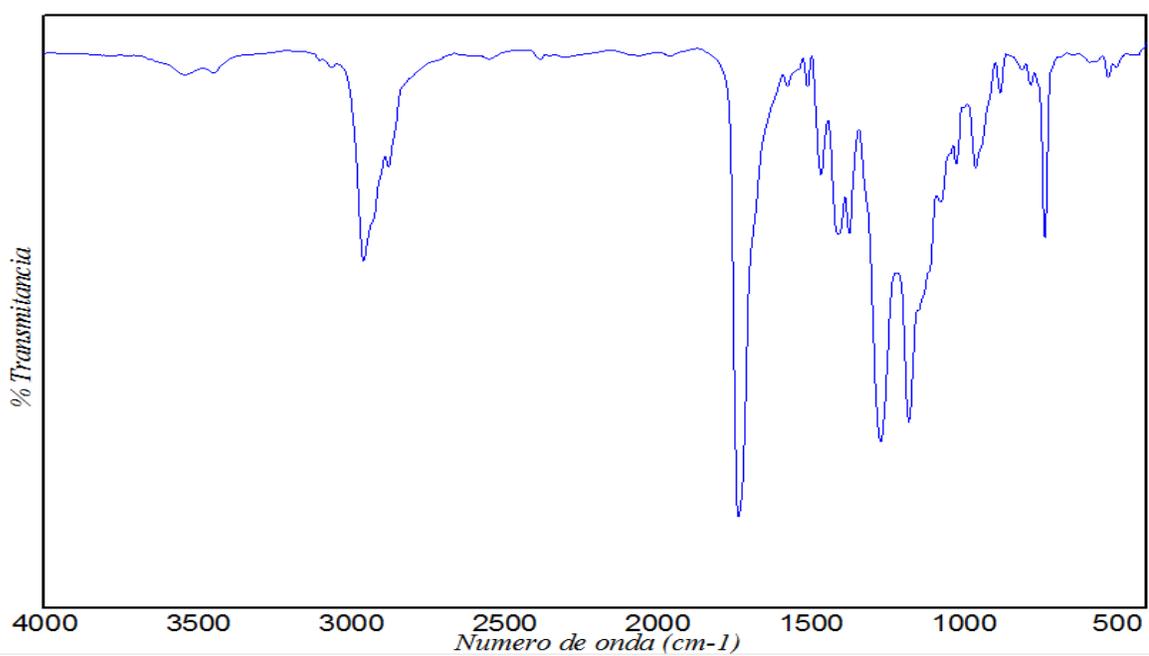


Figura 52: Espectro de infrarrojo del Copoliéster PBAT-3

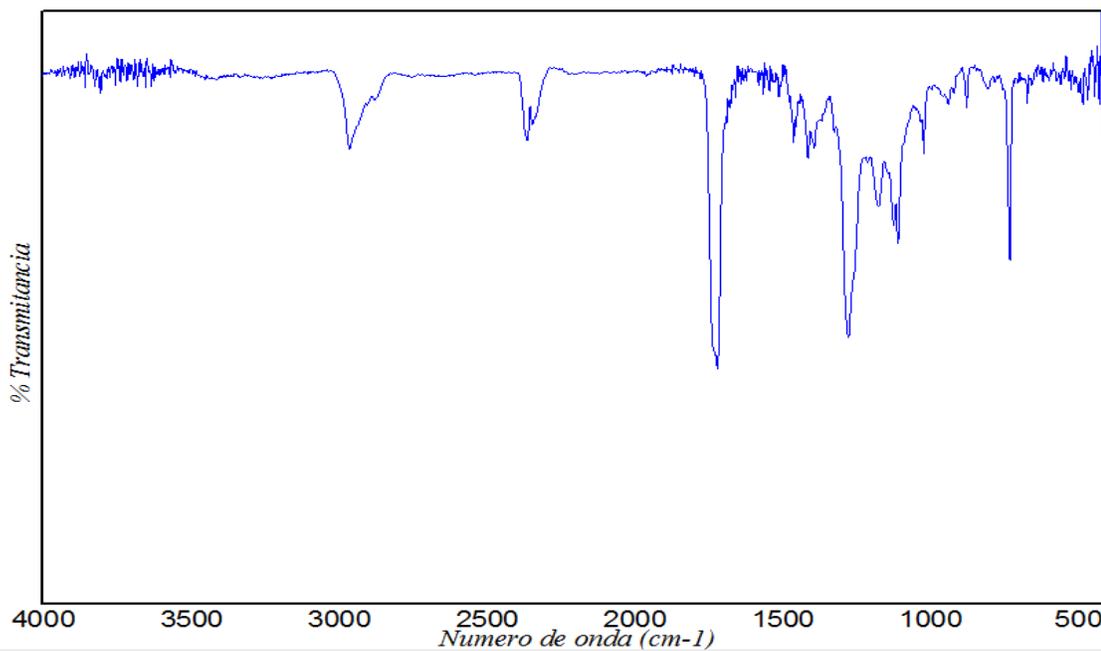


Figura 53: Espectro de infrarrojo del Copoliéster PBAT-4

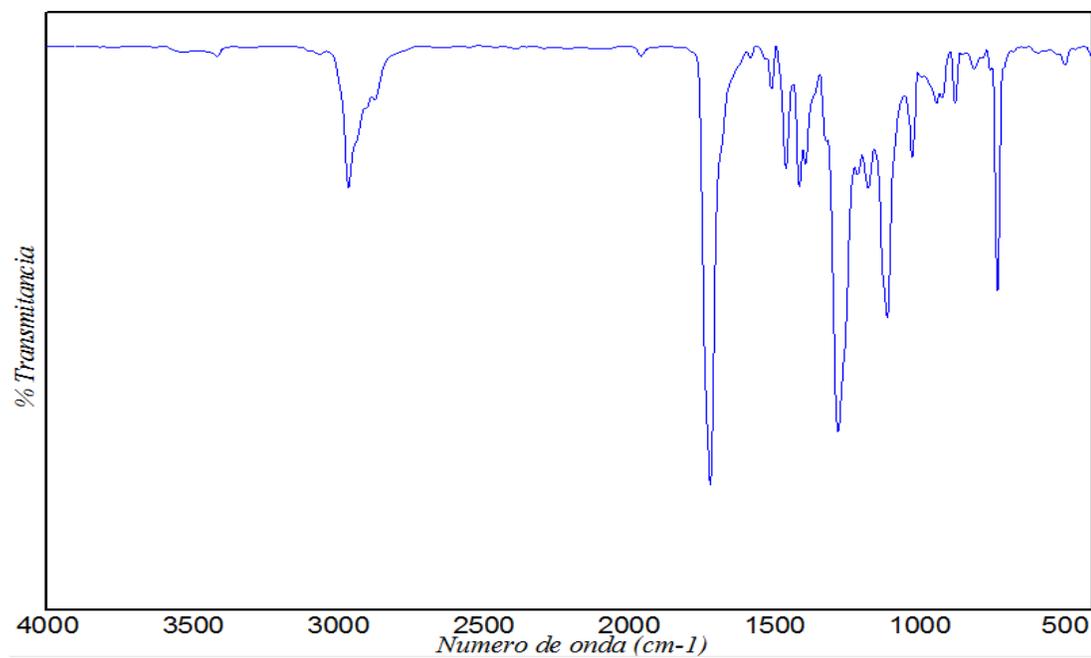


Figura 54: Espectro de infrarrojo del Copoliéster PBAT-5

Análisis termogravimétrico de los copoliésteres de PBAT.

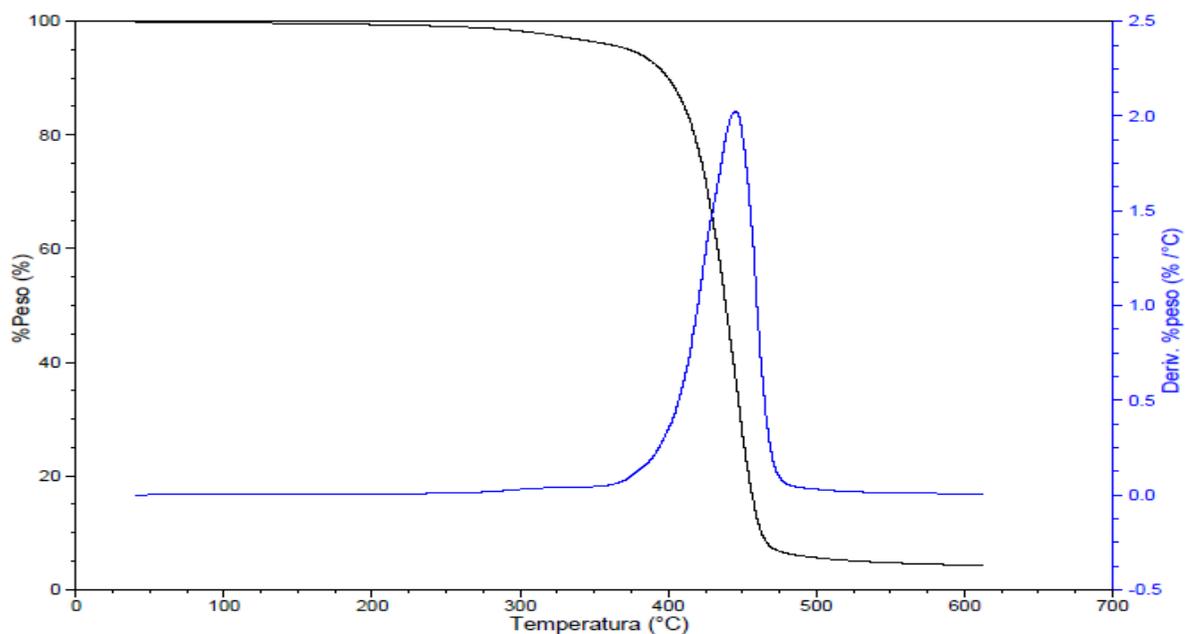


Figura 55: Termograma de TGA del copoliéster PBAT-1

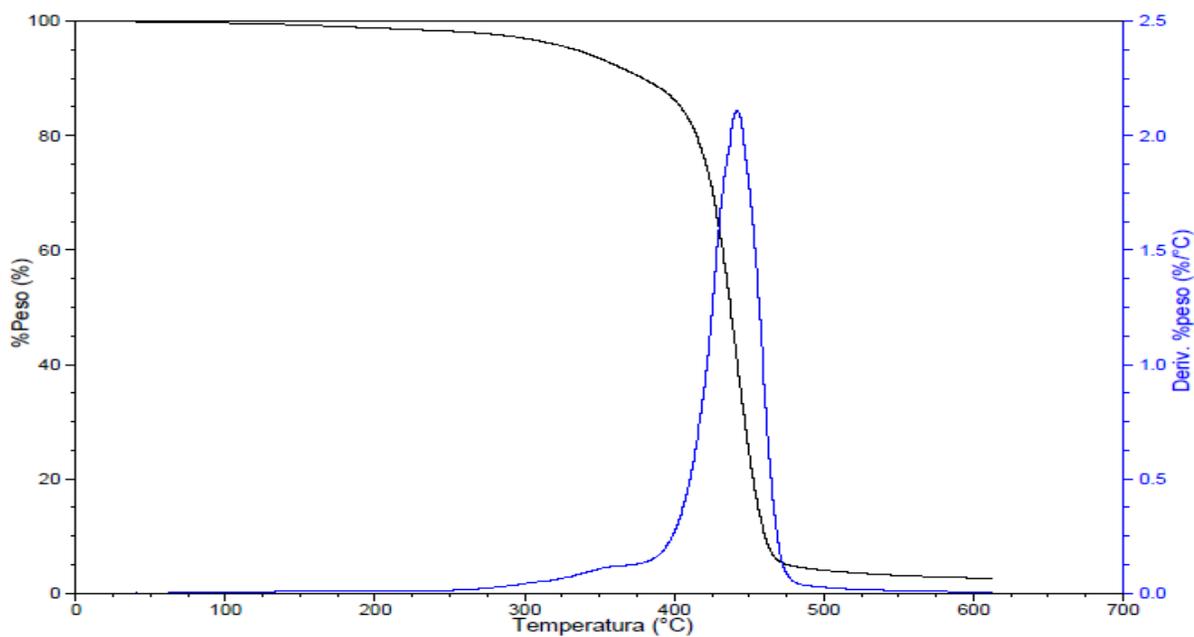


Figura 56: Termograma de TGA del copoliéster PBAT-2

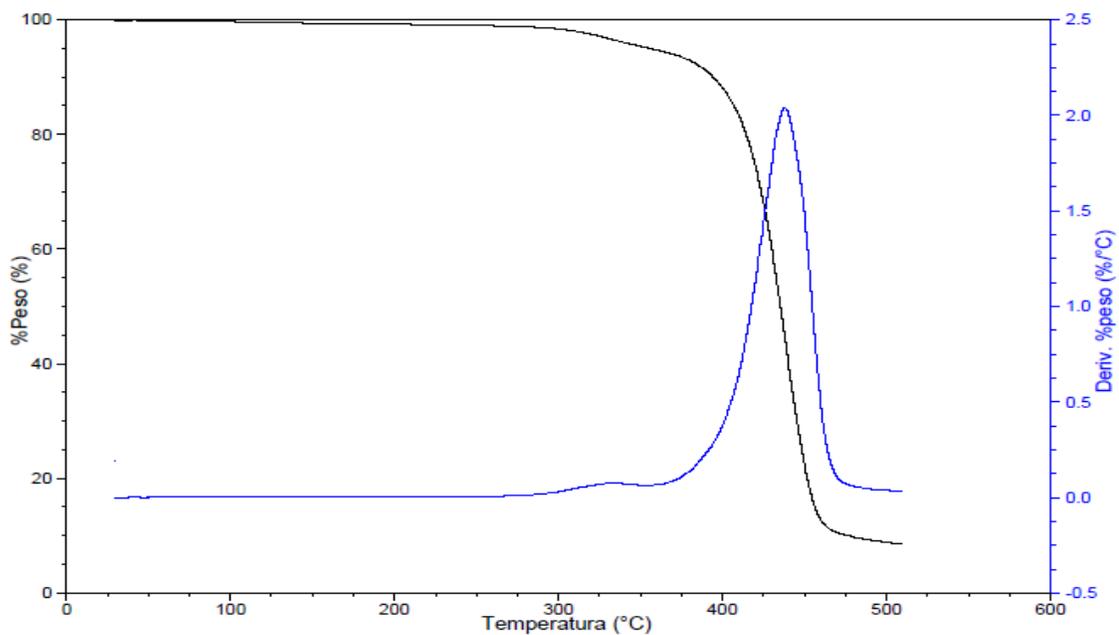


Figura 57: Termograma de TGA del copoliéster PBAT-3

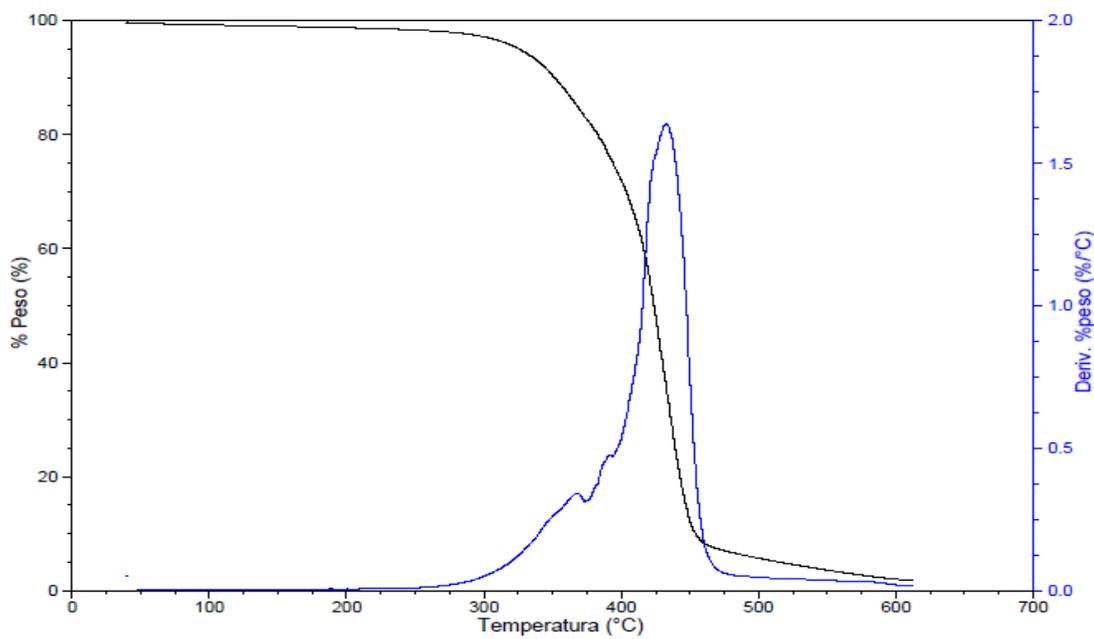


Figura 58: Termograma de TGA del copoliéster PBAT-4

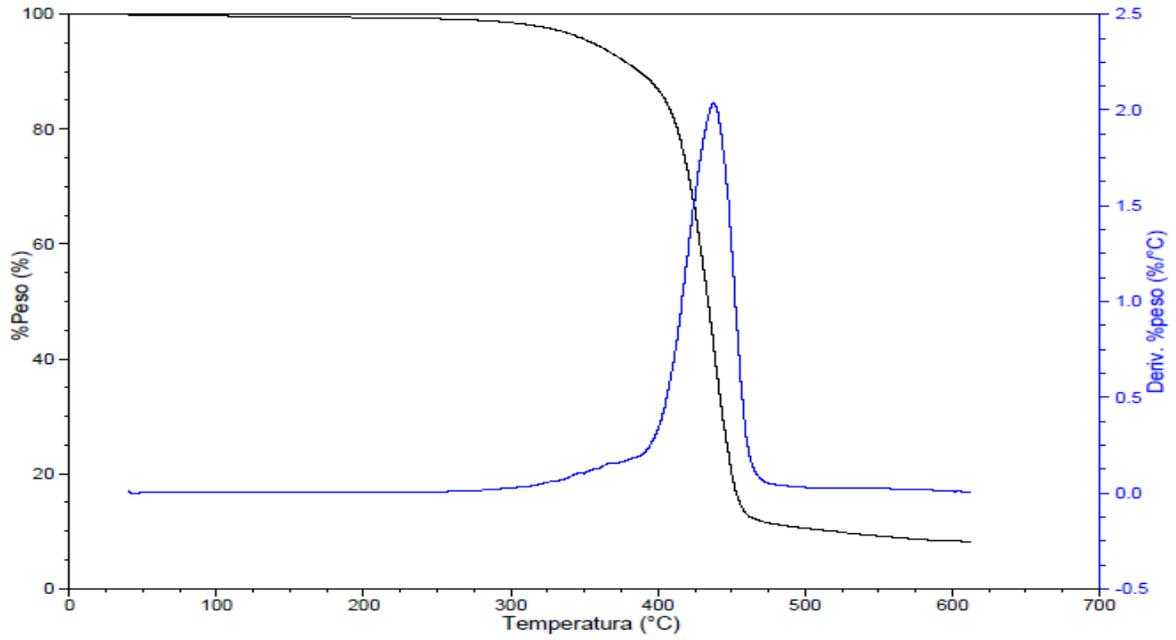


Figura 59: Termograma de TGA del copoliéster PBAT-5

Análisis calorimetría diferencial de barrido (DSC) de los copoliésteres de PBAT.

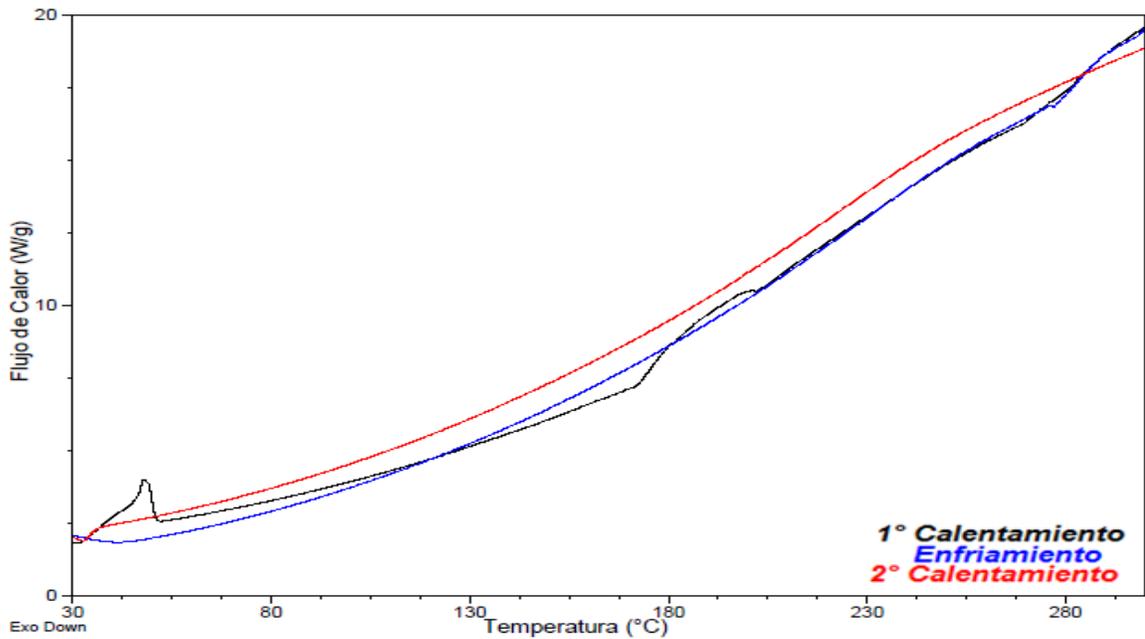


Figura 60: Termograma de DSC del copoliéster PBAT-1

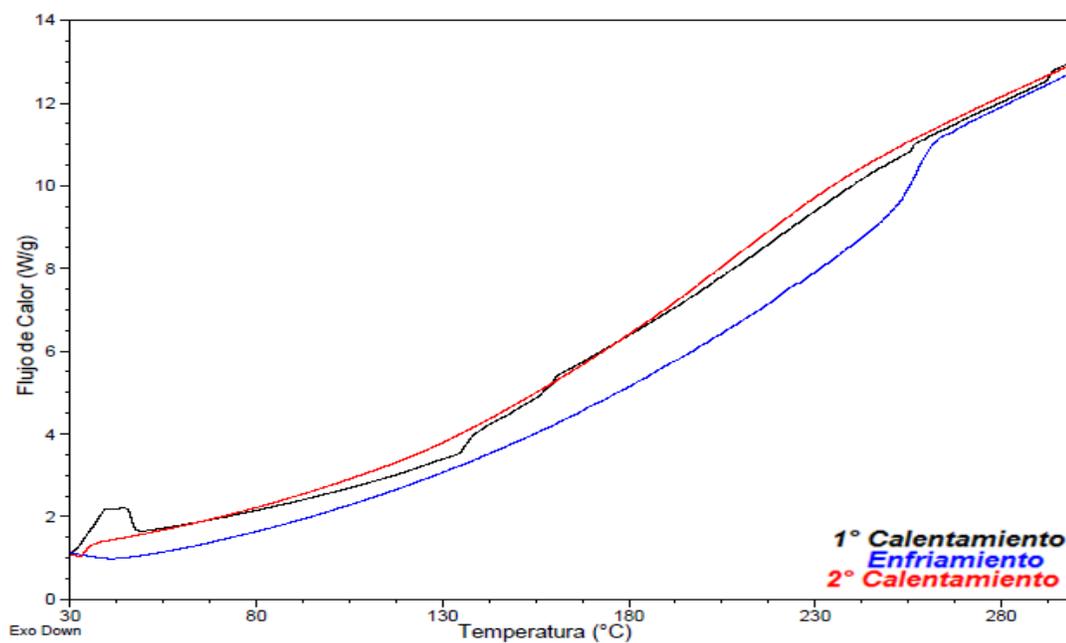


Figura 61: Termograma de DSC del copoliéster PBAT-2

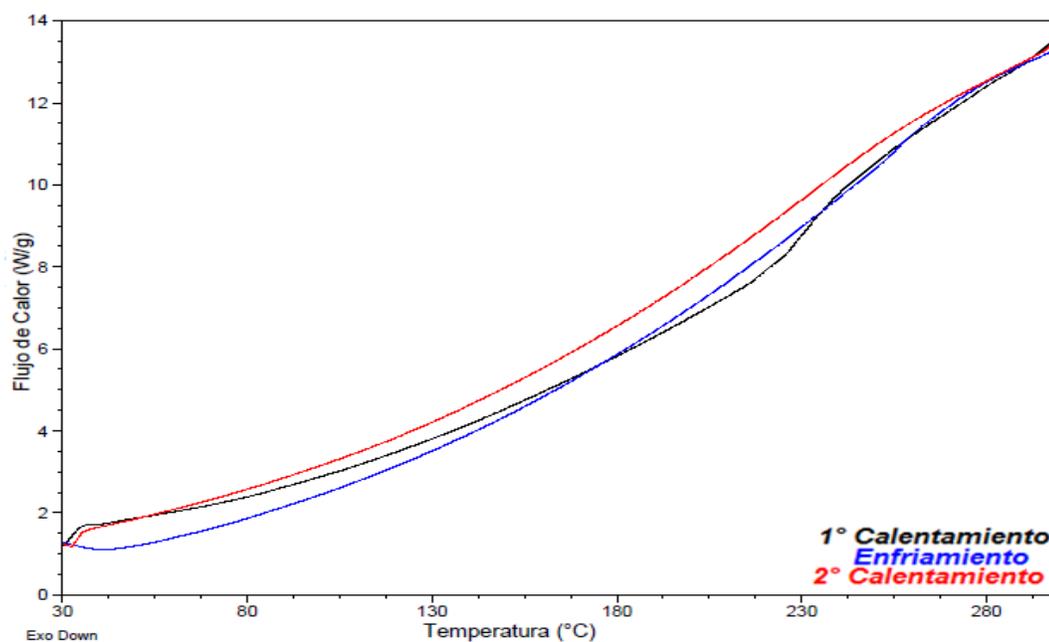


Figura 62: Termograma de DSC del copoliéster PBAT-3

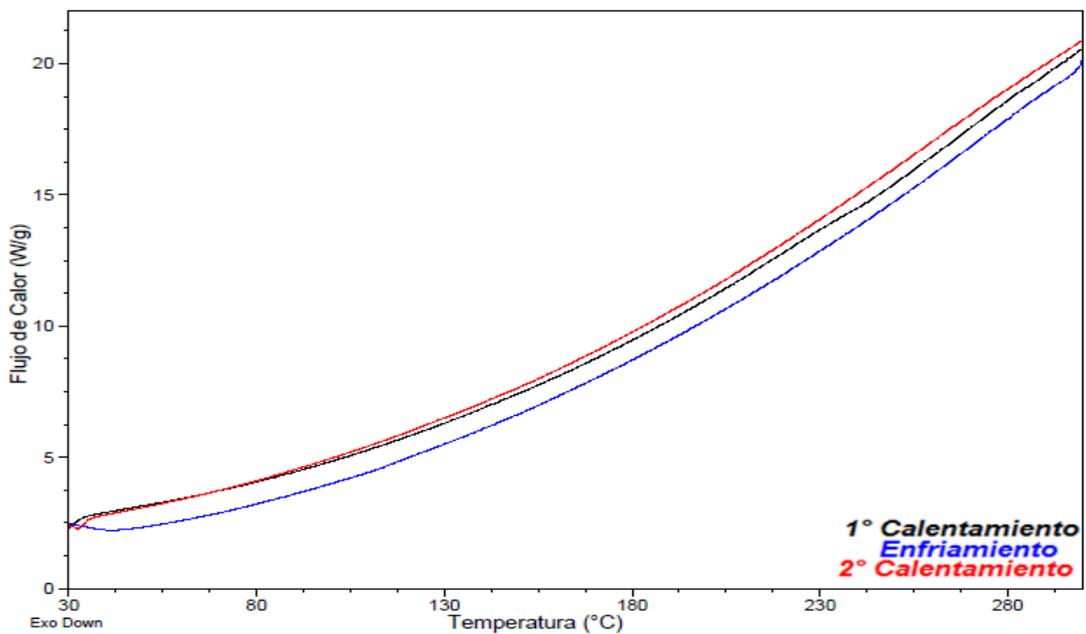


Figura 63: Termograma de DSC del copoliéster PBAT-4

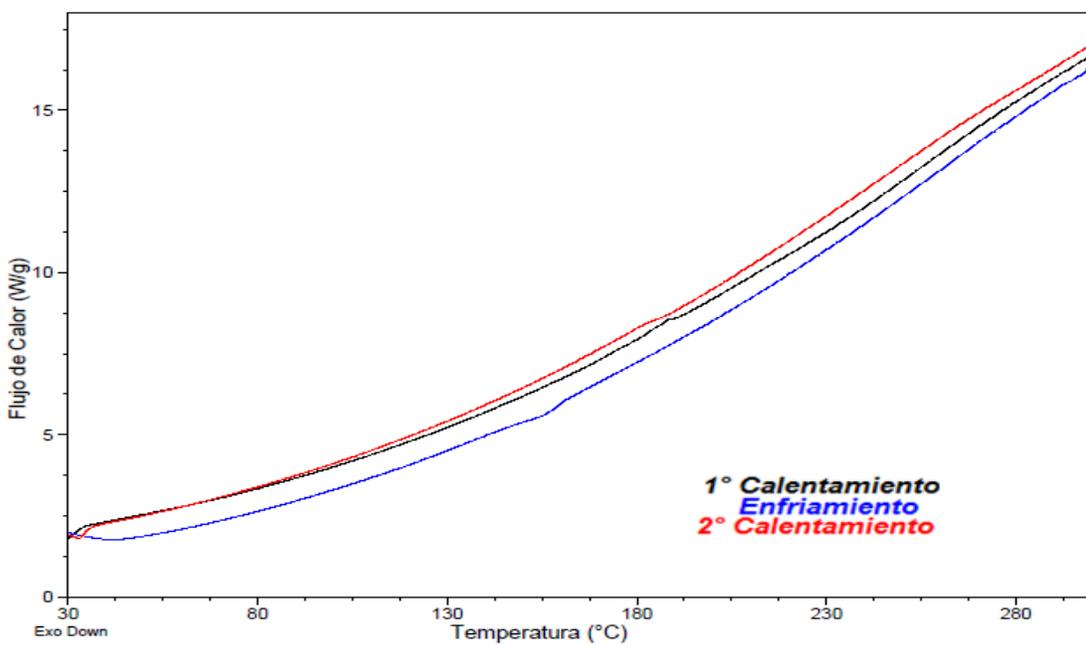


Figura 64: Termograma de DSC del copoliéster PBAT-5

10.- BIBLIOGRAFÍA.

- [1] Y. Chen, L. Tan, L. Chen, Y. Yang y X. Wang, «Study on biodegradable aromatic/aliphatic copolyesters,» *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 25, pp. 321 - 335, 2008.
- [2] U. Witt, M. Yamamoto, U. Seeliger, R. J. Müller y V. Warze, «Biodegradable Polymeric Materials – Not the Origin but the Chemical Structure Determines Biodegradability,» *Angew Chem Int Ed*, nº 38, pp. 1438-1442, 1999.
- [3] C. L. Francisco, Fundamentos de los polímeros, VI ESCUELA VENEZOLANA PARA LA ENSEÑANZA DE LA QUÍMICA: Departamento de química de la Universidad de los Andes, 2004.
- [4] R. Marta, Matrices de copoliésteres derivados de los ácidos azelaico y pimélico, ETSEIB, UPC: Proyecto final de carrera, Ingeniería Química, Junio 2011.
- [5] O. George, Principles of polymerization, Fourth Edition ed., New Jersey: Wiley-Interscience, 2004.
- [6] M. Beltran y A. Marcilla, Tecnología de polímeros. Tema 1:ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DE LOS POLIMEROS, 2009.
- [7] J. Scheirs y T. E. Long, Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters, England: Wiley Series In Polymer Science, 2003.
- [8] I. Goodman, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2 ed., vol. 12, Wiley, 1988.
- [9] J. Mecham, «SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CYCLOALIPHATIC AND AROMATIC POLYESTER/POLY(DIMETHYLSILOXANE) SEGMENTED COPOLYMERS,» Blacksburg, 1997.

- [10] Z. Lifen y G. Zhihua, «Effect of copolymerized butylene terephthalate chains on polymorphism and enzymatic degradation of poly(butylene adipate),» *Polymer Degradation and Stability*, vol. 91, pp. 2429-2436, 2006.
- [11] S. G. Garcia, Estudio estructural de poliésteres derivados de 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol y ácidos dicarboxílicos alifáticos, ETSEIB, UPC.: Proyecto final de carrera, Ingeniería Química, Marzo 2004.
- [12] U. Edlund y A. Albertsson, «Polyesters based on diacid monomers,» *Advanced Drug Delivery Reviews*, nº 55, p. 585–609, 2003.
- [13] D. I. Bower, An Introduction to Polymer Physics, New York: Cambridge University Press, 2002.
- [14] Z. Gan , K. Kuwabara, M. Yamamoto, H. Abe y Y. Doi, «Solid-state structures and thermal properties of aliphatic-aromatic poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) copolyesters,» *Polym Deg Stab*, nº 83, pp. 289-300, 2004.
- [15] K. Zhu, W. Zhu, Y. Gu, Z. Shen, W. Chem y G. Zhu, «Synthesis and Characterization of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Catalyzed by Rare Earth Stearates,» *Chinese Journal of Chemistry*, vol. 25, p. 1581—1583, 2007.
- [16] P. Zhao, W. Liu y J. Ren, «Preparation, Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends,» *Journal of Nanomaterials*, p. 8, Noviembre 2010.
- [17] R. Herrera, L. Franco y A. y. P. J. Rodríguez-Galán, «Characterization and Degradation Behavior of Poly(butylene adipate-co-terephthalate)s,» *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, vol. 40, p. 4141–4157, 2002.
- [18] H.-B. Tsai, H.-C. Li y F.-H. Yu, «Synthesis an Characterization of Block Copolymers of Poly(butylene terephthalate-co-adipate),» *Journal of the Chinese of Chemical Society*, vol. 39, p. 239 – 243, 1992.

- [19] U. Witt, R. J. Müller y W. D. Deckwer, «New Biodegradable Polyester-Copolymers from Commodity Chemicals with Favorable Use Properties,» *J. Environm Polym Degrad*, vol. 3, pp. 215-223, 1995.
- [20] A. I. VOGEL, TEXTBOOK OF PRACTICAL ORGANIC CHEMISTRY, FIFTH ed., Londres: LONGMAN, SCIENTIFIC & TECHNICAL, 1989.
- [21] "Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades", Septiembre 1997. [En línea]. Available: www.atsdr.cdc.gov/es/.
- [22] M. Álvarez y S. Guerra, Derivados del Nylon 3 con grupos laterales alcoxicarbonilos ramificados y cíclicos, Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria Química, 1996.
- [23] Z. Zeng, L. Cui, W. Xue, J. Chen y Y. Che, «Recent Developments on the Mechanism and Kinetics of Esterification Reaction Promoted by Various Catalysts, Chemical Kinetics,» de *Chemical Kinetics*, D. V. Patel, Ed., INTECH, 2012.
- [24] W. Wenyu Tian, Z. ZENG, W. XUE y Y. LI, «Kinetics of the Mono-esterification Between Terephthalic Acid and 1,4-Butanediol,» *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 8, nº 3, pp. 391-396, 2010.
- [25] D. Vasconcelos, V. C. Costa, E. H. Nuñez, M. Gasparon y W. L. Vasconcelos, «Infrared spectroscopy of titania sol-gel coatings on 316L stainless steel,» *Materials Sciences and Applications*, vol. 2, nº 10, pp. 1375-1382, 2011.
- [26] S. Şener, M. Erdemoğlu, M. Asiltürk y H. Sayilk, «“The effect of silane modification on the adsorptive properties of natural pyrophyllite and synthetic titanium-based powders prepared by the sol-gel process,”,» *Turkish Journal of Chemistry*, vol. 29, p. 487–495, 2005.
- [27] P. Rizzarelli, «BIODEGRADABILITÀ DI COPOLIESTERI SINTETICI,» Italia, 2000.
- [28] P. Zhao, W. Liu, W. Qingsheng y J. Ren, «Preparation, Mechanical, and Thermal Properties of Biodegradable Polyesters/Poly(Lactic Acid) Blends,» *Journal of Nanomaterials*, nº 10, 2009.

- [29] W. Xiaohui, S. Jun, C. Ying, F. Zhifeng y S. Yan, «Study on Structure and Crystallinity of A New Biodegradable Aliphatic-Aromatic Copolyester,» *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, vol. 13, nº 4, pp. 64-69, 2011.
- [30] H.-B. Tsa, S.-J. Chang, M.-S. Chen, C. Lee y S.-M. Chen, «Copolyesters: 5. Poly(butylene terephthalate-co-isophthalate-co-adipate)s with different molecular weights,» Taiwan, 1989.
- [31] L. S. PRABHA, R. NANTHINI y K. PRABHU, «Design, Synthesis and Characterisation of Novel Biodegradable Aliphatic Copolyesters- Poly(ethylene sebacate-co-butylene succinate) and Poly(ethylene sebacate-co-butylene adipate),» *ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY*, vol. 28, nº 4, pp. 1659-1671, 2012.
- [32] R. M. Silverstein, F. X. Webster, D. Kiemle y D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7^o Edition ed., Wiley & Sons Inc, 2005.
- [33] T. Yamaji, T. T.Saito, K. Hayamizu, M. Yanagisawa y O. Yamamoto, «Spectral Database for Organic Compounds, SDBS.,» National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 22 Enero 2013. [En línea]. Available: http://sdbb.db.aist.go.jp/sdbb/cgi-bin/cre_index.cgi. [Último acceso: 27 Mayo 2014].
- [34] T. Zorba, K. Chissafis, K. M. Paraskevopoulos y D. N. Bikiaris, «Synthesis, characterization and thermal degradation mechanism of three poly(alkylene adipate)s: Comparative study,» *Polymer Degradation and Stability*, nº 92, pp. 222-230, 2007.
- [35] Z. Gan, H. Abe y Y. Doi, «Temperature-Induced Polymorphic Crystals of Poly(butylene adipate),» *Macromolecular Chemistry and Physics*, nº 203, pp. 2369-2374, 2002.
- [36] W. KAI, B. ZHU, y. HE y Y. INOUE, «Crystallization of Poly(butylene adipate) in the Presence of Nucleating Agents,» *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, vol. 43, pp. 2340-2351, 2005.

- [37] E. M. WOO y M. C. WU, «Thermal and X-Ray Analysis of Polymorphic Crystals, Melting, and Crystalline Transformation in Poly(butylene adipate),» *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, nº 43, pp. 1662-1672, 2005.
- [38] Mason Technology, 10 Julio 2012. [En línea]. Available: www.masontechnology.ie/x/Usercom_11.pdf. [Último acceso: 9 Marzo 2014].
- [39] University of Colorado at Boulder, Department of Chemistry and Biochemistry, August 2013. [En línea]. Available: <http://orgchem.colorado.edu/Spectroscopy/irtutor>.
- [40] H.-J. Radusch, Handbook of Thermoplastic Polyesters, vol. 2, S. Fakirov, Ed., Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [41] S. Muñoz-Guerra y C. Lavilla, «Sugar-based aromatic copolyesters: a comparative study regarding isosorbide and diacetalized alditols as sustainable comonomers,» *Green Chemistry*, nº 15, pp. 144-151, 2013.
- [42] C. W. Shyang, «Tensile and Thermal Properties of Poly(Butylene Terephthalate)/Organo-Montmorillonite Nanocomposites,» *Malaysian Polymer Journal*, vol. 3, nº 1, pp. 1-13, 2008.
- [43] Y. Cai, J. Lv y J. Feng, «Spectral Characterization of Four Kinds of Biodegradable Plastics: Poly (Lactic Acid), Poly (Butylenes Adipate-co-Terephthalate), Poly (Hydroxybutyrate-Co-Hydroxyvalerate) and Poly (Butylenes Succinate) with FTIR and Raman Spectroscopy,» *J Polym Environ*, nº 21, p. 108–114, 2013.
- [44] E. Rudnik, Compostable Polymer Materials, Amsterdam: Elsevier, 2008.
- [45] M. Shahlari y S. Lee, «Biodegradable polymer /clay nanocomposites based on poly(butylene adipate-co-terephthalate) and poly(lactic acid),» de *Nanoscale Science and Engineering Forum*, Pennsylvania, 2008.

- [46] P. González Carrasco, SÍNTESIS DE ALCÓXIDOS DE TITANIO CON LIGANDOS ALQUIL-LACTATO Y SU APLICACIÓN EN PROCESOS DE EPOXIDACIÓN ASIMÉTRICA, Trabajo de Fina de Carrera, Ingeniería Química. Universidad Rey Juan Carlos; Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnología, 2009.
- [47] S. Luo, F. Li, J. Yu y A. Cao, «Synthesis of poly(butylene succinate-co-butylene terephthalate) (PBST) copolyesters with high molecular weights via direct esterification and polycondensation.,» *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 115, nº 4, p. 2203–2211, Octubre 2009.