

VI CONGRESO NACIONAL DE JÓVENES INVESTIGADORES EN POLÍMEROS

JIP 2012



www.uhu.es/jip2012

**DEL 22 AL 26 DE ABRIL DE 2012
ISLANTILLA (HUELVA)**

COPOLIÉSTERES ALIFÁTICOS DERIVADOS DE ÁCIDO GALACTÁRICO DIACETALIZADO

C. Lavilla,^a A. Alla,^a A. Martínez,^a E. Benito,^b M.G. García-Martín,^b J.A. Galbis,^b S. Muñoz-Guerra^a

^aDept. d'Enginyeria Química, Universitat Politècnica de Catalunya, ETSEIB, Diagonal 647, Barcelona.

^bDept. de Química Orgánica y Farmacéutica, Universidad de Sevilla, Profesor García González 2, Sevilla.
cristina.lavilla@upc.edu

INTRODUCCIÓN

El isosorbide, obtenido del D-glucitol mediante deshidratación, es uno de los monómeros cíclicos derivados de carbohidratos más estudiados hasta el momento [1]. Otro tipo de monómeros cíclicos derivados de carbohidratos son aquellos obtenidos por acetalización intramolecular de alditos y ácidos aldáricos [2]. El dimetil 2,3;4,5-di-O-metilen-galactarato [3], derivado diacetalizado del ácido galactárico, se empleará para la obtención de copoliésteres alifáticos.

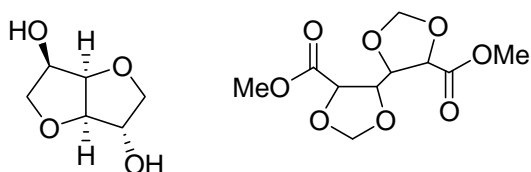


Figura 1. Isosorbide (izquierda) y dimetil 2,3;4,5-di-O-metilen-galactarato (derecha)

MATERIALES Y MÉTODOS

El monómero dimetil 2,3;4,5-di-O-metilen-galactarato se obtuvo a partir de ácido galactárico, paraformaldehído, metanol y ácido sulfúrico.

Los copoliésteres alifáticos se obtuvieron mediante policondensación en fundido de dimetil 2,3;4,5-di-O-metilen-galactarato (Galx) y dimetil adipato (Ad) con 1,6-hexanodiol (copoliésteres PE-6Ad_xGalx_y) o 1,12-dodecanodiol (copoliésteres PE-12Ad_xGalx_y).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se sintetizaron copoliésteres PE-12Ad_xGalx_y y PE-6Ad_xGalx_y con M_w entre 34,000 y 46,000, M_n entre 14,000 y 22,000, y viscosidades intrínsecas entre 0.5 y 0.8 dL·g⁻¹.

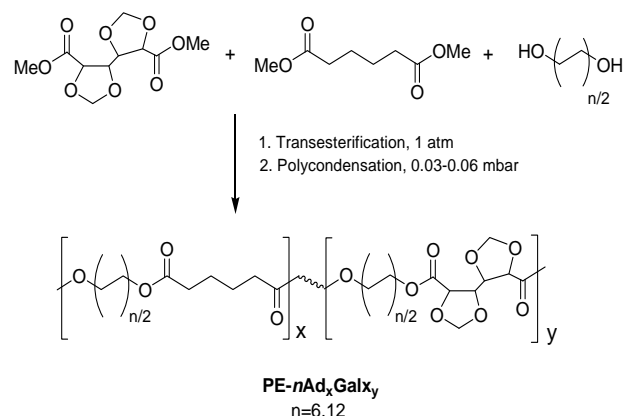


Figura 2. Copoliésteres PE-6Ad_xGalx_y y PE-12Ad_xGalx_y

Todos los copoliésteres presentaron índices de azar cercanos a 1, indicando que en todos los casos se trataba de copoliésteres al azar.

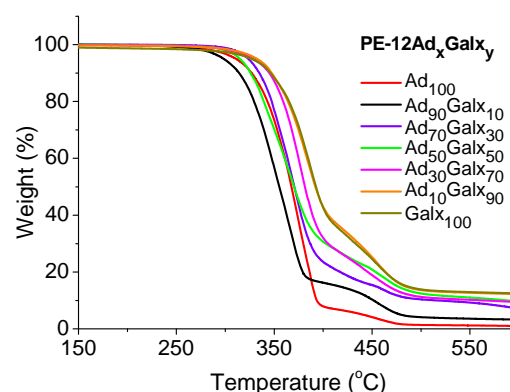


Figura 3. Análisis termogravimétrico de PE-12Ad_xGalx_y

La estabilidad térmica de los copoliésteres aumentó con el contenido de unidades Galx, y se produjeron pérdidas de peso de hasta el 90 % del peso inicial.

En ambas series la temperatura de transición vítrea aumentó con el contenido de unidades Galx.

Copoliéster	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J·g ⁻¹)
12Ad	n.d.	75	118.8
12Ad ₉₀ Galx ₁₀	-44	67	108.5
12Ad ₇₀ Galx ₃₀	-35	53	68.5
12Ad ₅₀ Galx ₅₀	-32	43/63	41.2
12Ad ₃₀ Galx ₇₀	-31	75	37.8
12Ad ₁₀ Galx ₉₀	-26	83	32.1
12Galx	-22	88	43.7

Tabla 1. Propiedades térmicas de PE-12Ad_xGalx_y

La variación de la temperatura de fusión de los copoliésteres PE-12Ad_xGalx_y y PE-6Ad_xGalx_y con el contenido de unidades Galx no siguió una tendencia continuada, sino que disminuyó hasta un mínimo para composiciones intermedias. Este comportamiento sugirió la existencia de dos estructuras cristalinas diferentes de acuerdo con qué unidad, Ad o Galx, predomine en el copoliéster.

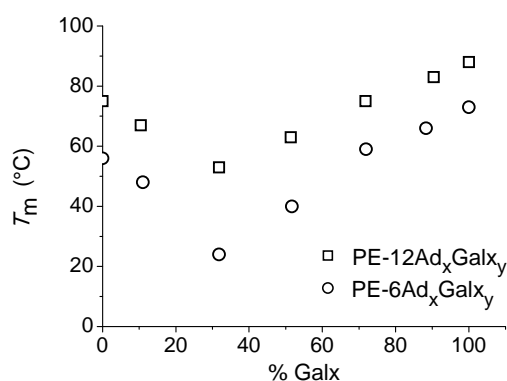


Figura 4. Temperatura de fusión vs. % Galx de los copoliésteres PE-12Ad_xGalx_y y PE-6Ad_xGalx_y

Los análisis de difracción de rayos X corroboraron la existencia de dos estructuras cristalinas diferentes. Los copoliésteres hasta 30 % de Galx adoptaron la misma estructura que el homopolímero poliadipato; mientras que los copoliésteres a partir del 50% de Galx adoptaron la estructura cristalina del homopolímero poligalactarato.

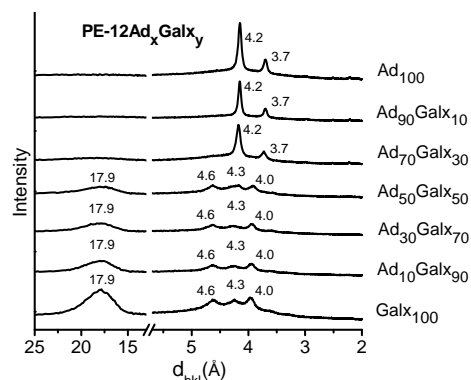


Figura 5. Difracción de rayos X de PE-12Ad_xGalx_y

CONCLUSIONES

Los copoliésteres obtenidos a partir de Ad, Galx, 1,6-hexanodiol o 1,12-dodecanodiol presentaron microestructura al azar y fueron semicristalinos en todos los casos. La incorporación de unidades Galx incrementó tanto la estabilidad térmica como la temperatura de transición vítrea de los copoliésteres, y éstos presentaron dos estructuras cristalinas diferentes según la unidad (Ad o Galx) mayoritaria del copoliéster.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al MICINN el proyecto MAT-2009-14053-CO2 y al MEC la beca FPU concedida a Cristina Lavilla.

REFERENCIAS

1. F. Fenouillot, A. Rosseau, G. Colomines, R. Saint-Loup and J.-P. Pascault (2010). Polymers from renewable 1,4:3,6-dianhydrohexitols (isosorbide, isomannide and isoidide): A review. Progress in Polymer Science, Vol. 35, pp. 578-622.
2. J.A. Galbis and M.G. García-Martín (2008). Sugars as Monomers. En Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources (Editores M.N. Belgacem, A. Gandini), pp. 89-114, Elsevier, Oxford (UK).
3. C. Lavilla, A. Alla, A. Martínez de Ilarduya, E. Benito, M.G. García-Martín, J.A. Galbis and S. Muñoz-Guerra (2011). Carbohydrate-based polyesters made from bicyclic acetalized galactaric acid. Biomacromolecules, Vol. 12, pp. 2642-2652.