

Incremento del perfil sustentable de resinas poliéster insaturado derivadas de PET mediante el uso de mirceno como disolvente reactivo

Juan José Martínez Tavitas, Heriberto Rodríguez Tobías, Ramón Enrique Díaz de León Gómez, José Alejandro Díaz Elizondo y Hortensia Maldonado-Textle

Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo No. 140
Saltillo, Coahuila México. C.P. 25294, heriberto.rodriquez@ciqa.edu.mx

Resumen: El mirceno exhibe características que le han permitido sustituir el estireno en la síntesis de nuevos polímeros, cuyas propiedades finales han resultado adecuadas para su uso en materiales elastoméricos. Debido a esto surge el interés de usar el mirceno o monómeros derivados de éste como sustituto de estireno en resinas poliéster insaturado derivadas de desechos de PET, con el objetivo de incrementar el perfil sustentable. En este sentido, el presente trabajo abarca la síntesis de resinas poliéster con diferente contenido de productos de la glicólisis de PET, las cuales fueron diluidas en diferentes proporciones de estireno/monómero derivado de mirceno. La síntesis de resinas se complementó con el estudio del avance de la polimerización y caracterización, tanto de los productos de la glicólisis como de la policondensación, mediante técnicas como cromatografía de permeación en gel y resonancia magnética nuclear. Asimismo, se evaluó el efecto del monómero derivado del mirceno sobre la viscosidad de las resinas y se estudió el comportamiento de curado.

Introducción

Las resinas poliéster insaturado (UPRs) son polímeros termoestables empleados en recubrimientos y composites. Se sintetizan por policondensación de ácidos insaturados y glicoles, y se diluyen en algún monómero vinílico o acrílico (disolvente reactivo). Su versatilidad y excelentes propiedades mecánicas las hacen adecuadas para productos duraderos y resistentes en diversas aplicaciones industriales¹.

En el campo de las UPRs, el reciclaje de PET mediante glicólisis ha ganado relevancia como fuente de materia prima. Este proceso produce oligómeros que se recondensan con anhídridos y ácidos insaturados para formar nuevas cadenas de poliéster. Esta técnica reduce residuos plásticos y permite ajustar las propiedades de las resinas al modificar los componentes de la reacción^{2,3}.

El estireno, compuesto comúnmente usado como disolvente reactivo en UPRs, presenta problemas de volatilidad y, consecuentemente, impacto ambiental y de salud de fabricantes y usuarios de estas resinas, lo que ha impulsado la búsqueda de

alternativas. El mirceno, un terpeno natural obtenido de aceites esenciales, ha surgido como una opción viable. Su estructura lo hace compatible con diversas rutas de polimerización, permitiendo su uso en la síntesis de elastómeros y otros materiales poliméricos con buenas propiedades mecánicas y térmicas^{4,5}.

En este contexto, el presente trabajo de investigación se enfoca en el desarrollo de UPRs sustentables combinando poliéster insaturados derivados de PET y diluidos en distintas proporciones de un monómero derivado de mirceno. Asimismo, se explora la viabilidad para ser usadas en materiales compuestos mediante un análisis reológicos y la determinación del tiempo de gelificación.

Parte experimental

Materiales

Para la síntesis del monómero sustituto de estireno se usó mirceno (My) y anhídrido maléico (MAN) grado reactivo. Por otro lado, para la síntesis de los poliésteres insaturados se utilizaron botellas de PET (exclusivamente de agua purificada), dietilenglicol (DEG),

propilenglicol (PG), MAN y acetato de zinc, todos grado reactivo. Los poliésteres fueron diluidos en estireno grado reactivo al 60% en peso.

Síntesis de monómero y poliésteres insaturados

La síntesis del monómero basado en mirceno (ManMy) se llevó a cabo mediante una reacción de Diels-Alder con anhídrido maléico (relación molar: 1:1) de acuerdo a lo reportado en la literatura⁶. Por otro lado, la síntesis de poliésteres insaturados fue realizada en dos etapas: 1) el PET fue depolimerizado mediante glicólisis con DEG y acetato de zinc como catalizador, a una temperatura de 230°C durante 5h bajo agitación. Posterior a ello, se enfrió el producto obtenido a 70°C y se le adicionó PG y MAN. Luego, se elevó la temperatura a 210°C bajo atmósfera de nitrógeno y agitación. Los poliésteres obtenidos fueron caracterizados por GPC y luego diluidos en ManMy y estireno en distintas proporciones obteniendo así las UPRs.

Respecto a la evaluación de propiedades de las UPRs, se realizó un análisis del comportamiento de la viscosidad respecto a la velocidad de corte a 25°C en un reómetro Anton Paar model Physica MCR301 equipado con una configuración cono-plato (50 mm de diámetro, ángulo de 2°, y a gap of 0.205 mm). En lo referente al curado, el tiempo de gelación fue estimado con base en la norma ASTM D 2471. Las resinas fueron curadas a 25 ± 1°C con 1.5% en peso de peróxido de metil-etilcetona (MEKP) y 0.4% en peso de octoato de cobalto (CoOct₂)

Resultados y discusión

La Tabla 1 muestra la formulación utilizada para los poliésteres insaturados, cuyos valores fueron calculados para obtener una resina con 15 y 25% de productos de degradación de PET, esto con el afán de empatar con los preceptos de la economía circular, en los cuales se tiene como objetivo incrementar el uso de material reciclado en el desarrollo de nuevos productos.

Tabla 1. Porcentaje en peso de cada materia prima utilizada para la síntesis de los poliésteres insaturados

Materia prima	Poliéster A	Poliéster B
PET*	40.6	32.85
DEG*	28.4	32.85
PG	12.2	16.65
MAN	18.8	17.65

*utilizados en la etapa de glicólisis catalizada con 1% en peso de acetato de zinc

En primera instancia, se pudo corroborar que la etapa de glicólisis fue eficaz debido a que el producto resultante fue un líquido viscoso y no se detectó presencia de residuos de PET. El peso molecular promedio en número (M_n) de los productos de glicólisis fue de 407 ± 7 y $374 \pm 4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ mientras que el índice de polidispersidad (\mathcal{D}) fue de 1.55 ± 0.1 y 1.72 ± 0.4 para la receta A y B, respectivamente.

Respecto a la polimerización del producto de glicólisis con anhídrido maléico y propilenglicol, en primera instancia se monitoreó el número ácido y se calculó la conversión, cuyo comportamiento se muestra en la Figura 1. Se puede notar que ambas reacciones alcanzan conversiones elevadas (98-99%) luego de 600 min de reacción, mientras que los valores de M_n fueron de 1786 y $957 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, con un \mathcal{D} de 1.65 y 1.38 para el poliéster insaturado A y B, respectivamente.

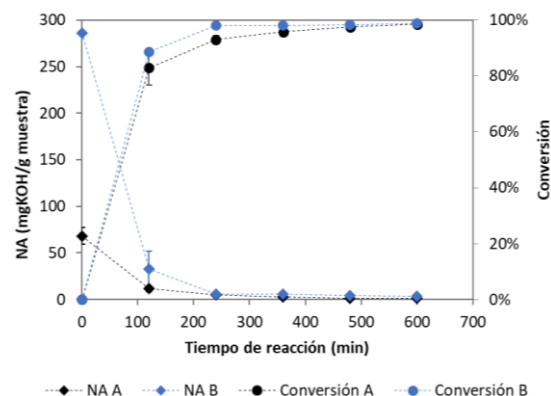


Figura 1. Número ácido (NA) y conversión como función del tiempo de polimerización para la receta A y B.

Los poliésteres obtenidos fueron disueltos al 60%, inicialmente, en mezclas de mirceno y estireno, sin embargo, presentaron separación de fases. Esto se puede atribuir a la diferencia en polaridades de los poliésteres insaturados y el mirceno. Por tal motivo, se utilizó el ManMy en lugar de mirceno,

obteniendo así las UPRs, cuyas proporciones son desglosadas en la Tabla 2.

Tabla 2. Porcentaje en peso de estireno y ManMy en la formulación de UPRs al 60% de sólidos

Muestra	Estireno	ManMy
A	100	0
B	100	0
A-25My	75	25
B-25My	75	25
A-50My	50	50
B-50My	50	50
A-75My	25	75
B-75My	25	75

En primera instancia, se estudió la viscosidad de las UPRs obtenidas. En la Figura 2 se presenta la gráfica de viscosidad respecto a la velocidad de corte, en la cual se evidencian dos tendencias muy marcadas. Primeramente, la viscosidad de las resinas se incrementa conforme se incrementa el contenido de ManMy, sobre todo para el caso de las resinas con 75% de este monómero. Por otro lado, la resina A (alto contenido de productos de degradación de PET) es la que presenta mayores valores de viscosidad. Es importante mencionar que a contenidos menores o iguales que 50% de ManMy, las viscosidades de las resinas son ligeramente mayores a aquellas conteniendo solamente estireno.

En lo referente al curado del material, se determinó el tiempo de gel de las resinas obtenidas, que está definido como el tiempo que tarda la resina en pasar del estado líquido o viscoso a un estado semisólido o gel durante su proceso de curado. La Figura 3 muestra los tiempos de gel para las resinas obtenidas del poliéster A y B con diferente contenido de ManMy y estireno. Para el caso de las resinas A, el tiempo de gel se incrementó conforme se sustituyó el estireno por ManMy, la resina de referencia (100% estireno) tuvo un tiempo de gel de 15.5 ± 1.3 min, mientras que las resinas con 25, 50 y 75% de ManMy exhibieron tiempos de gel de 19 ± 1.5 , 20 ± 2.5 y 47 min, respectivamente. Por su parte, las resinas B con ManMy también presentaron valores superiores a la referencia, sin embargo, no fue directamente proporcional. Los resultados de tiempo de gel son prometedores debido a que son valores típicos de resinas para preparación de compuestos reforzados con fibra de vidrio^{1,7,8}.

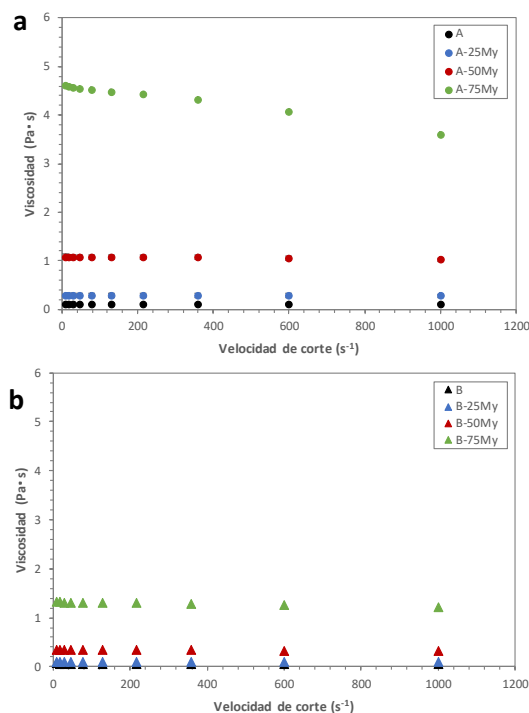


Figura 2. Viscosidades en función de la velocidad de corte para las resinas A y B con diferentes contenido de ManMy.

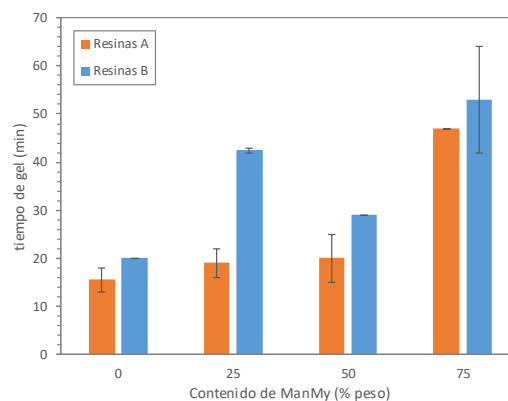


Figura 3. Tiempo de gel de las resinas A y B con diferente contenido de ManMy (curadas a 25°C con MEKP y CoOct₂)

Conclusiones

Considerando los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

Es posible obtener poliésteres insaturados mediante la polimerización de productos de degradación de PET, propilenglicol y anhídrido maléico. Dichas polimerizaciones alcanzan valores de conversión cercanos al 99%. Los poliésteres resultantes son solubles

en estireno y un aducto de mirceno-anhídrido maléico (ManMy), formando así una formulación apta para resinas poliéster.

Respecto a las propiedades físico-químicas, las resinas poliéster insaturado con un contenido igual o menor que 50% de ManMy presentaron viscosidades ligeramente mayores que las referencias con estireno. Asimismo, las resinas con bajo contenido de ManMy (25-50%) son proclives a gelar en un tiempo similar a las referencias. En este contexto, las resinas obtenidas en este trabajo tienen un alto potencial para ser utilizadas en el diseño de materiales compuestos típicos de las resinas poliéster, sobre todo materiales fibroreforzados.

Agradecimientos

Los autores agradecen a CONAHCyT por la beca otorgada a Juan José Martínez Tavitás.

Referencias

- (1) Nava, H. Polyesters, Unsaturated. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons Inc, Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2015; pp 1–24. <https://doi.org/10.1002/0471238961.1615122519051212.a01.pub3>.
- (2) Rubeš, D.; Vinklárek, J.; Podzimek, Š.; Honzíček, J. Bio-Based Unsaturated Polyester Resin from Post-Consumer PET. *RSC Adv.* **2024**, *14* (12), 8536–8547. <https://doi.org/10.1039/D3RA08500G>.
- (3) Zhang, M.; Ye, W.; Liao, Z. Preparation, Characterization and Properties of Flame Retardant Unsaturated Polyester Resin Based on r-PET. *J Polym Environ* **2022**, *30* (5), 1984–1994. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02325-w>.
- (4) Wu, Y.; Fei, M.; Qiu, R.; Liu, W.; Qiu, J. A Review on Styrene Substitutes in Thermosets and Their Composites. *Polymers* **2019**, *11* (11), 1815. <https://doi.org/10.3390/polym11111815>.
- (5) Banda-Villanueva, A.; González-Zapata, J. L.; Martínez-Cartagena, M. E.; Magaña, I.; Córdova, T.; López, R.; Valencia, L.; Medina, S. G.; Rodríguez, A. M.; Soriano, F.; Díaz De León, R. Synthesis and Vulcanization of Polymyrcene and Polyfarnesene Bio-Based Rubbers: Influence of the Chemical Structure over the Vulcanization Process and Mechanical Properties. *Polymers* **2022**, *14* (7), 1406. <https://doi.org/10.3390/polym14071406>.
- (6) Rodríguez-Tobías, H.; Enríquez-Medrano, F. J.; Salinas-Hernández, M.; Cabello-Romero, J. N.; Maldonado-Textle, H.; Mendoza-Carrizales, R.; Díaz-Elizondo, J.; Olivares-Romero, J. L.; De León, R. D. Toward New Applications of Terpenes in Polymeric Materials: Synthesis and Characterization of Myrcene-modified Unsaturated Polyester Resins. *J of Applied Polymer Sci* **2024**, e56381. <https://doi.org/10.1002/app.56381>.
- (7) Malik, M.; Choudhary, V.; Varma, I. K. Current Status of Unsaturated Polyester Resins. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* **2000**, *40* (2–3), 139–165. <https://doi.org/10.1081/MC-100100582>.
- (8) Thomas, S.; Chirayi, C. J. *Applications of Unsaturated Polyester Resins*; Elsevier, 2023. <https://doi.org/10.1016/C2021-0-01852-6>.