

00579



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

11

"ESTUDIO DE LA MISCIBILIDAD DE LA MEZCLA  
POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)/POLI-2.6-  
NAFTALATO DE ETILENO (PEN)50/50%MDL EN  
DIFERENTES EQUIPOS DE PROCESO"

294405

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRIA EN INGENIERIA QUIMICA

PROCESOS

PRESENTA

I.O. ADRIANA VEGA GARNICA

ASESOR DEL TEMA:

DR. OCTAVIO MANERO BRITO

ASESOR TECNICO:

M. EN C. ROSA MARIA CORONA FLORES



MEXICO, D. F.

2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AVENIDA DE  
MEXICO

**FACULTAD DE QUÍMICA  
DIRECCIÓN**

**BIOL. FRANCISCO J. INCERA UGALDE.**  
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado.  
Presente.

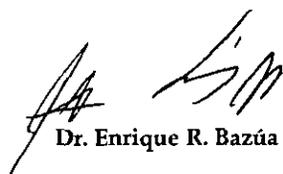
Me es grato informarle que la alumna I.Q. **ADRIANA VEGA GARNICA** presentará próximamente su examen para obtener el grado de Maestría en Ingeniería Química (Procesos) (Clave 479) ante el siguiente jurado:

|                   |                                      |
|-------------------|--------------------------------------|
| Presidente:       | Dr. Rafael Herrera Nájera            |
| Primer Vocal      | Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos |
| Secretario:       | Dr. Javier Revilla Vázquez (FES C)   |
| Primer Suplente:  | M. en C. José Alfredo Tenorio López  |
| Segundo Suplente: | Dr. Eduardo Vivaldo Lima             |

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente  
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"  
Ciudad Universitaria, D. F., 12 de enero de 2001.

El Director

  
Dr. Enrique R. Bazúa Rueda

C.c.p. Integrantes del Jurado  
C.c.p. Coordinador de Área  
C.c.p. Departamento de Control Escolar  
C.c.p. Interesado  
\*ggm.

---

A mis padres,

Efrén y Yolanda,

que han dedicado parte de su vida a mi formación como ser humano, e inculcaron en mí, el respeto a los demás. A ellos de manera especial, como una muestra más de lo mucho que los quiero.

A mi hermano,

Efrén,

porque si bien no eres mi mejor amigo, sí eres el mejor de los hermanos y no podrías serlo más.

A Eloisa y

mis sobrinos Efraín y Citlali,

por brindarme siempre una palabra de aliento en el momento adecuado.

A Dios,

por darme la oportunidad de compartir con todos ustedes mis éxitos y fracasos.

Gracias, porque en ustedes siempre he encontrado a una verdadera familia.

**ADRIANA VEGA GARNICA**

---

## AGRADECIMIENTOS

➤ Al Dr. Octavio Manero Brito:

Por el apoyo brindado para la realización de ésta tesis.

➤ A la M. en C. Rosa María Corona Flores:

Un reconocimiento y agradecimiento muy especial por la dirección de ésta tesis, así como por la amistad brindada, ya que, sin su ayuda este trabajo difícilmente hubiese llegado a finalizarse.

➤ A los investigadores, por las facilidades otorgadas el manejo de equipos, así como a aquellos que realizaron los estudios de caracterización:

|                                |                              |
|--------------------------------|------------------------------|
| RMN- <sup>1</sup> H:           | Q. Alejandrina Acosta Huerta |
| Propiedades Mecánicas:         | Ing. Alfredo Maciel          |
| Equipo de extrusión:           | Ing. Ernesto Sánchez         |
| Equipo de inyección:           | Dr. Antonio Sánchez          |
| Análisis térmico:              | Q. Carmen Vázquez            |
| Análisis de Rayos X:           | I.Q. Leticia Baños           |
| Análisis térmico e infrarrojo: | Q. Miguel Angel Canseco      |

➤ A Sara Jiménez Cortes y Roman Martínez Lara, quienes laboran en la biblioteca del Instituto de Investigación en Materiales, por las facilidades otorgadas en la búsqueda bibliográfica.

➤ A las personas que siempre me han apoyado en todos mis proyectos y que, además, me han brindado su amistad:

Jesús Ramos, Fabiola Gómez, Maricruz Hdz., Guadalupe Ayala, Maricarmen Gutiérrez, Verónica Licea, Horacio González, Alfredo Tenorio,

---

Ivette Montes de Oca, Rosario y Bernardo Hernández, Celia Bazán, Eréndira Pereyra y Samuel Aguilar.

- A mi mejor amiga, Blanca J. Calvario G., por el invaluable respaldo que siempre recibí de ti. Porque, con personas como tú, uno es capaz de darse cuenta, de que los problemas que a veces nos agobian, no son tan graves y que podemos salir adelante. Consideráte parte de este trabajo.
- A todos mis familiares, en especial al Ing. Francisco Garnica, por su cariño y apoyo brindado a lo largo de mi carrera.
- A todos los compañeros y amigos del Instituto de Investigaciones en Materiales.

**ADRIANA VEGA GARNICA**

## ÍNDICE

|   | Pag. |
|---|------|
| <b>RESUMEN.</b>   | 1    |
| <b>INTRODUCCIÓN.</b>  | 2    |
| <b>OBJETIVOS.</b>   | 4    |
| <b>CAPITULO 1. ANTECEDENTES.</b>                                |      |
| 1.1 Politereftalato de etileno (PET).                           | 6    |
| 1.2 Poli-2,6-naftalato de etileno (PEN).                        | 8    |
| 1.3 Mezclas PET/PEN.  | 11   |
| 1.3.1 Preparación de mezclas PET/PEN por el método de solución. | 13   |
| 1.3.2 Preparación de mezclas PET/PEN por síntesis.              | 16   |
| 1.3.3 Procesamiento reactivo de mezclas PET/PEN.                | 18   |
| 1.4 Reacción de transesterificación.                            | 23   |
| 1.5 Degradación del polietilentereftalato (PET).                | 24   |
| 1.6 Métodos de procesamiento.                                   | 28   |
| 1.6.1 Extrusión.  | 28   |
| 1.6.2 Inyección.  | 31   |
| 1.7 Técnicas de caracterización.                                | 33   |
| 1.7.1 Resonancia magnética nuclear.                             | 33   |
| 1.7.2 Análisis térmico.   | 36   |
| 1.7.3 Propiedades mecánicas.                                    | 37   |
| 1.7.4 Rayos X.  | 39   |

**CAPITULO 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.**

|   |    |
|---|----|
| 2.1 Materiales.                                     | 42 |
| 2.2 Experimentación.                                | 44 |
| 2.2.1 Extrusión.                                    | 45 |
| 2.2.2 Inyección.                                    | 47 |
| 2.2.3 Extrusión-Inyección (Doble<br>procesamiento). | 48 |
| 2.3 Caracterización.                                | 50 |
| 2.3.1 Viscosidad.                                   | 50 |
| 2.3.2 Resonancia magnética nuclear.                 | 51 |
| 2.3.3 Análisis térmico.                             | 52 |
| 2.3.4 Pruebas mecánicas.                            | 53 |
| 2.3.5 Rayos X.                                      | 53 |

**CAPITULO 3. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

|  |    |
|--|----|
| 3.1 Caracterización de las materias primas.                                  | 55 |
| 3.1.1 Caracterización térmica.   | 55 |
| 3.1.2 Determinación del peso molecular de<br>los polímeros PET y PEN.        | 62 |
| 3.1.3 Propiedades mecánicas de tensión.                                      | 64 |
| 3.2 Estudio de la miscibilidad de las mezclas obtenidas.                     | 66 |
| 3.3 Caracterización de las mezclas por RMN <sup>1</sup> -H.                  | 72 |
| 3.3.1 Extrusión.   | 76 |
| 3.3.2 Inyección.   | 80 |
| 3.3.3 Doble procesamiento (extrusión-<br>inyección).                         | 85 |
| 3.4 Efecto de las condiciones de proceso en la<br>viscosidad de las mezclas. | 92 |
| 3.5 Cristalización.  | 98 |

---

## RESUMEN

Las mezclas PET/PEN con una concentración 50/50% mol se procesaron en un equipo de extrusión (monohusillo) y en una máquina de inyección. Con el proceso de extrusión se obtuvieron mezclas físicas (0% de transesterificación) inmiscibles, como comprobaron los estudios térmicos de DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido). En el caso de la inyección, las mezclas fueron miscibles y la transesterificación que se obtuvo fue de 9% y 18% para temperaturas de 270°C y 290°C, respectivamente.

Sin embargo, la combinación de estos dos procesos (extrusión-inyección), hizo posible la obtención de una mezcla química, en la cual, el porcentaje de transesterificación fue de 39% cuando el material previamente extruido a 270°C se inyectó a 290°C. Esto debido a que en la primera etapa de extrusión, se generaron los grupos reactivos hidroxílicos y carboxílicos, como consecuencia de las reacciones de degradación, promovidas por las condiciones de procesamiento, como son, atmósfera abierta, temperatura y tiempo de residencia. Una vez generados estos grupos reactivos, reaccionaron en la segunda etapa (inyección).

La viscosidad es un parámetro en el cual se vio reflejado que la degradación provocada por las condiciones de proceso (tiempo, temperatura y atmósfera de procesamiento) en la mezcla PET/PEN difiere en cada equipo debido, tanto a las condiciones internas de cada uno como a las condiciones de proceso. Las viscosidades de las mezclas obtenidas de los procesos a 290°C fueron de 0.538 dl/g para la extrusión, 0.358 dl/g para la inyección y 0.383 dl/g para el doble proceso. El ligero incremento (0.025 dl/g) en la viscosidad del doble proceso respecto al de inyección simple, se atribuye al incremento en la reacción de transesterificación (18% y 39.69% para las mezclas obtenidas por inyección simple y doble proceso a 290°C respectivamente).

## INTRODUCCIÓN

Las mezclas de poliésteres han sido estudiadas por muchos investigadores<sup>1-5</sup> para aplicaciones industriales e interés académico. La mayoría de los trabajos sobre mezclas de poliésteres se han enfocado a las propiedades físicas y de miscibilidad para ciertos sistemas tales como el politereftalato de etileno (PET), politereftalato de butileno (PBT), policarbonato (PC), poliarilato (PAr), poli-2,6-naftalato de etileno (PEN)<sup>6-11</sup>, entre otras. Sin embargo, las mezclas de politereftalato de etileno y poli-2,6-naftalato de etileno (PET-PEN) recientemente han captado la atención de las últimas investigaciones, ya que la mezcla de estos polímeros ofrece una alternativa para combinar los aspectos económicos del PET con las propiedades del PEN, lo que lleva a la producción de un nuevo material que abriría nuevos mercados en los cuales el PET solo, no puede ser utilizado, como es el caso de botellas para llenado en caliente y en envases cuyas propiedades de barrera son indispensables.

Todos los trabajos sobre mezclas de poliésteres concuerdan en que a temperaturas superiores a los puntos de fusión se promueve una reacción de intercambio, llamada transesterificación<sup>1,5-7,12-15</sup>. Se ha demostrado que esta reacción, a su vez, promueve la miscibilidad de los poliésteres produciendo inicialmente un copolímero en bloque y finalmente, si el nivel de la reacción es grande produce un copolímero al azar<sup>16-18</sup>. Sin embargo, Guo et al, reportaron que la miscibilidad favorece la transesterificación y que no es precisamente una consecuencia de la transesterificación.<sup>19</sup>

Varios investigadores han concluido que la temperatura y el tiempo de procesamiento son factores que están vinculados con la probabilidad de contacto entre los homopolímeros<sup>20</sup>, reflejándose en los niveles de

## INTRODUCCIÓN.

---

transesterificación de las mezclas<sup>1,6,10,21,22</sup> y en la microestructura, como grado al azar (B) y longitudes de secuencia del PET y el PEN.<sup>23</sup>

No obstante, respecto al procesamiento reactivo, son pocos los trabajos en la literatura que tratan acerca de la mezcla PET/PEN<sup>1,24</sup> y hasta el momento no se han encontrado más referencias. Sin embargo, algunas investigaciones han reportado que la mezcla PET/PEN 50/50 % mol (peso) obtenida ya sea por síntesis o procesamiento es la que presenta la mayor transesterificación.<sup>1,17</sup>

Por lo tanto, se decidió estudiar la mezcla PET/PEN con una concentración 50/50 % mol en diferentes equipos de procesamiento para evaluar el efecto de éstos en la reacción de transesterificación, ya que no se ha reportado en la literatura el efecto de las propiedades reológicas (esfuerzo cortante, trabajo mecánico, viscosidad) en dicha reacción.

## **OBJETIVOS**

Los objetivos que se plantearon para el desarrollo de este trabajo son los siguientes:

1. Hacer un estudio de la reacción de transesterificación de la mezcla PET/PEN con una relación molar 50/50 en diferentes equipos de procesamiento.
2. Obtener los máximos niveles de transesterificación en la mezcla química PET/PEN 50/50 % mol en función del proceso utilizado.
3. Estudiar la miscibilidad de esta mezcla PET/PEN mediante las propiedades térmicas.
4. Analizar las propiedades térmicas, mecánicas y viscosimétricas de esta mezcla PET/PEN en función de la reacción de transesterificación.

# CAPITULO 1. ANTECEDENTES

### 1.1 POLITEREFTALATO DE ETILENO (PET)

El politereftalato de etileno (PET) es un polímero que se descubrió durante la segunda guerra mundial y su principal uso se dio alrededor de 1973, en la producción de botellas para bebidas carbonatadas. El PET es un poliéster cuya estructura se compone de grupos tereftalatos y grupos etileno (ver fig. 1.1).

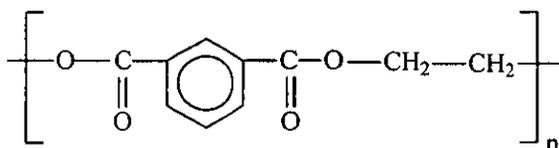


Fig. 1.1. Estructura química del PET.

El PET generalmente se sintetiza a partir del etilenglicol (EG) y dimetiltereftalato (DMT) o ácido tereftálico (TPA). Existe otra alternativa que aún no se ha desarrollado a escala comercial, que es la síntesis a partir de ácido tereftálico (TPA) y del oxido de etileno (OE), ver fig.1.2.

Actualmente, el mercado de PET tiene un gran crecimiento y mucho futuro. Inicialmente el sector de las bebidas carbonatadas fue el principal consumidor del material y ahora es el de aguas envasadas el que está en desarrollo. Este material también está llegando a campos de envasado en la industria de cosméticos, detergentes, etc. Esto se debe a que presenta buenas propiedades de resistencia mecánica, transparencia y barrera a gases.

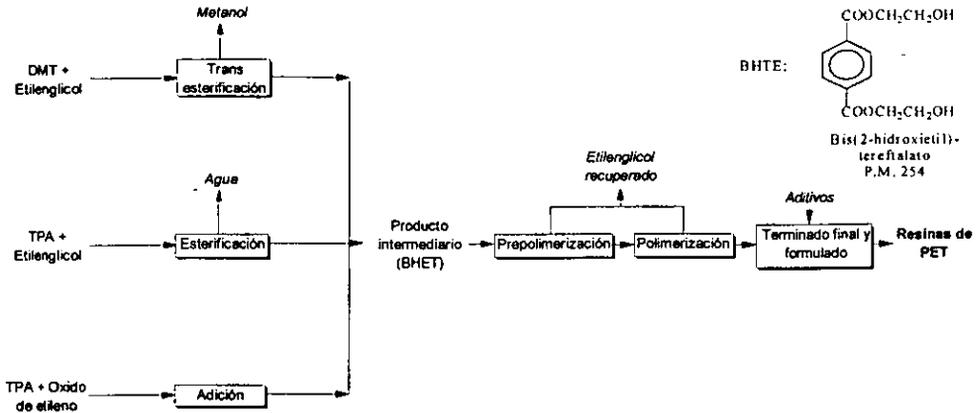


Fig. 1.2. Rutas alternativas en la obtención de PET.

Sin embargo, el PET presenta algunas características que limitan su aplicación en áreas donde las propiedades de resistencia al calor y barrera a los gases como oxígeno y  $\text{CO}_2$  son críticas<sup>2,25</sup>.

Estas características principalmente son:

- La temperatura de transición vítrea ( $T_g=70^\circ\text{C}$ ), la cual es baja para la aplicación en botellas de alimentos o líquidos cuyo envasado se realiza en caliente ( $85$  y  $90^\circ\text{C}$ ) y para el lavado y esterilizado de botellas retornables.
- Barrera al oxígeno y al  $\text{CO}_2$ , insuficiente para productos tales como la cerveza, vino, jugos de frutas, mermeladas, y algunos jugos de tomate.

De acuerdo con Miller<sup>23</sup>, la resina de elección para impartir mejores propiedades de barrera para co-inyección de las botellas preformadas de PET son las de EVOH (alcoholes polietilen-vinílicos). Sin embargo, investigaciones más recientes sobre el poli-2,6-naftalato de etileno (PEN) revelan que éste podría ser un buen candidato para mejorar las propiedades del PET<sup>23,26-29</sup>, por medio del mezclado.

## 1.2 POLI-2,6-NAFTALATO DE ETILENO (PEN)

Existe una fuerte tendencia a mejorar las propiedades térmicas y de barrera en recipientes, botellas y envases. Actualmente, esta mejora se ha llevado a cabo considerando la relación superficie-volumen del envase y del producto, mejorando principalmente las propiedades de permeación al CO<sub>2</sub> y al O<sub>2</sub>.<sup>30,31</sup> Existen estudios en donde la coinyección ha sido una alternativa importante para el mejoramiento de las propiedades de barrera del PET.<sup>32</sup>

El poli-2,6-naftalato de etileno (PEN) es un nuevo copoliéster desarrollado por Eastman Chemical. Este es el producto de una reacción de transesterificación entre el etilenglicol y el metil-diéster de ácido naftoico<sup>27</sup>, los cuales forman el bis(2,6-hidroxietil)naftalato (BHEN); seguida por una reacción de policondensación del BHEN de la cual el producto que se obtiene es el polímero PEN (ver fig. 1.3)

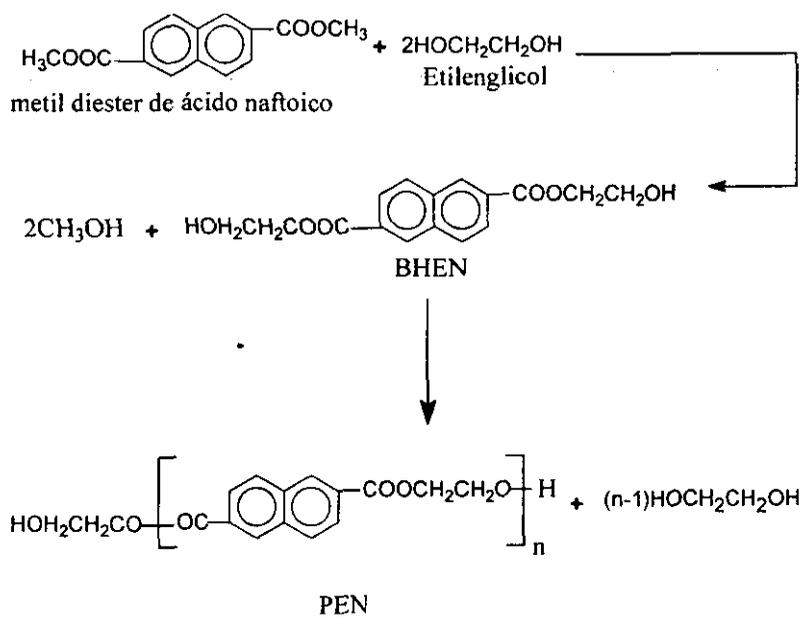


Fig. 1.3 Reacción de obtención del PEN.

Aunque la química y propiedades del PEN han sido conocidas anteriormente, recientes investigaciones de Amoco Chemical han permitido la síntesis de este polímero a un menor costo, con el desarrollo de una nueva materia prima denominada naftalen-dicarboxilato (NDC)<sup>32</sup>, la cual se deriva del ácido naftalendicarboxílico (ver fig. 1.4)

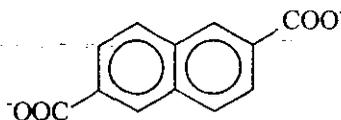


Fig. 1.4 Estructura química del ión naftalen-dicarboxilato (NDC).

A diferencia del PET, el PEN presenta un doble anillo bencénico en su estructura, característica que le imparte una mayor estabilidad térmica y un balance adecuado de sus propiedades<sup>33,34</sup>, ver fig. 1.5.

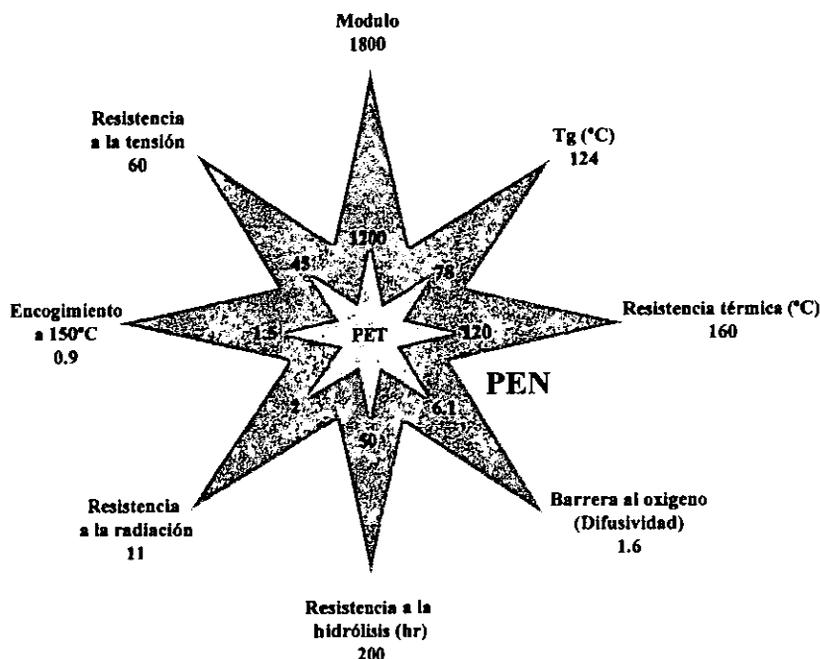


Fig. 1.5. Propiedades de PET y PEN.<sup>35</sup>

Sin embargo, la principal desventaja del PEN es su alto costo (3.5 USD/lb)\* ya que es mayor comparado con el costo de PET (0.5 USD/lb)\*, aunado a la disponibilidad limitada del ácido 2,6 naftalendicarboxílico que se utiliza como materia prima<sup>23,26</sup>.

\* Información proporcionada por Shell Chemical Company. Junio 2001.

Si la comercialización del PEN se incrementara es claro que desplazaría al PET en los mercados. Pero hasta el momento no se ha podido disminuir su precio, por lo tanto, este polímero sólo se está utilizando como aditivo del PET para combinar las propiedades de ambos, como son, el bajo costo del PET con las excelentes propiedades del PEN.

### 1.3 MEZCLAS PET-PEN

El interés por mejorar las propiedades de los plásticos existentes en lugar de generar nuevos materiales ha llevado a que la investigación de mezclas de polímeros se incremente en los últimos 10 años. Las propiedades de barrera, resistencia química y mecánicas son algunas de las principales características que se ha buscado mejorar en los productos existentes.

El polímero en el que más se ha centrado la atención para la realización de mezclas es el PET, el cual es ampliamente utilizado en el envasado de alimentos y bebidas. Varios homopolímeros se han utilizado para estudiar las modificaciones que sufre el PET cuando éste es mezclado, por ejemplo el PC (policarbonato), PBT (Politereftalato de butileno), y algunos derivados del PET y PBT como el bis (2-hidroxietil)-tereftalato y polisuccinato de butileno, respectivamente, entre otros<sup>36-38</sup>, y más recientemente el PEN<sup>1-3,16-18,20-22,24,39-51</sup>.

En las mezclas estudiadas de PET con PEN los métodos de obtención utilizados son: solución, procesamiento reactivo (extrusión, inyección o mezclado) o síntesis<sup>1-3,16-18,20-22,24,39-51</sup>, en estas investigaciones se ha llegado a las siguientes conclusiones generales:

- Al mezclar el PET con el PEN se lleva a cabo una reacción de transesterificación que puede cuantificarse por medio de la técnica de resonancia magnética nuclear protónica (RMN-<sup>1</sup>H).
- Las mezclas que se obtienen por medio del procesamiento reactivo; no presentan cristalinidad en el intervalo de composiciones de PEN de 40 a 60% mol.
- En mezclas obtenidas por síntesis, en el intervalo de composiciones en el cual no se observa cristalinidad se extiende de 20 a 80% mol de PEN.
- En el caso de la mezcla 50/50 la ausencia de cristalinidad es total.<sup>41</sup>

A este respecto, no se han encontrado reportes bibliográficos del porqué de la ausencia de la cristalización en los intervalos de composición mencionados. Sin embargo, Rwei et al.<sup>50</sup> argumentan que a estas concentraciones los polímeros PET y PEN deben estar totalmente mezclados y enredados fuertemente uno con otro. Ello disminuye la tendencia de cristalización de ambos componentes, provocando en la mezcla una velocidad de cristalización desacelerada y, por lo tanto, un bajo grado de cristalinidad, hasta llegar a la ausencia total de estructuras cristalinas.

En lo que respecta a la mezcla PET/PEN 50/50 % mol son pocos los estudios que se han llevado a cabo. En la mayoría de los reportes las mezclas que se estudian son las que se encuentran en los intervalos de 60 a 90 % mol de PET o PEN, y en estos estudios hicieron algunas observaciones de la mezcla 50/50, las cuales se describen a continuación en función del tipo de proceso de obtención.

### 1.3.1 PREPARACION DE MEZCLAS POR EL MÉTODO DE SOLUCIÓN.

Las mezclas preparadas por solución no tienen niveles de transesterificación ya que son mezcla físicas, y no presentan miscibilidad, hasta que son tratadas térmicamente.<sup>16,18,21,44,46</sup>

Algunos investigadores,<sup>16,21</sup> han reportado que cuando la mezcla PET/PEN 50/50 es tratada térmicamente de 270°C hasta 290°C por 80min presenta un solo valor de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la cual obedece a la ecuación de Fox:

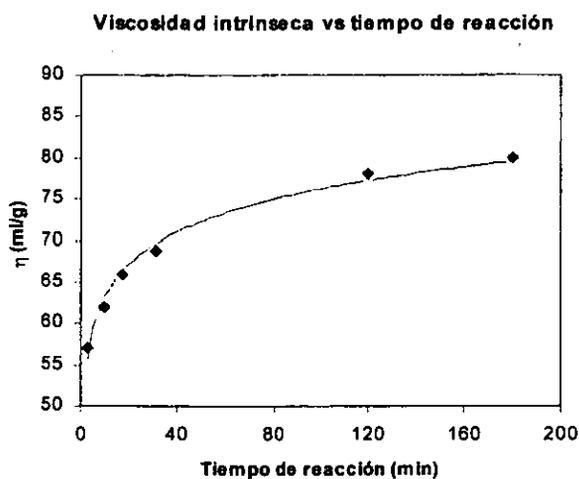
$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_{PET}}{T_{gPET}} + \frac{w_{PEN}}{T_{gPEN}} \quad (1.1)$$

donde  $w_{PET}$  y  $w_{PEN}$  son las fracciones peso del PET y PEN en la mezcla, respectivamente. A su vez, los valores de las temperaturas de transición vítrea se denotan por  $T_{gPET}$  y  $T_{gPEN}$ .

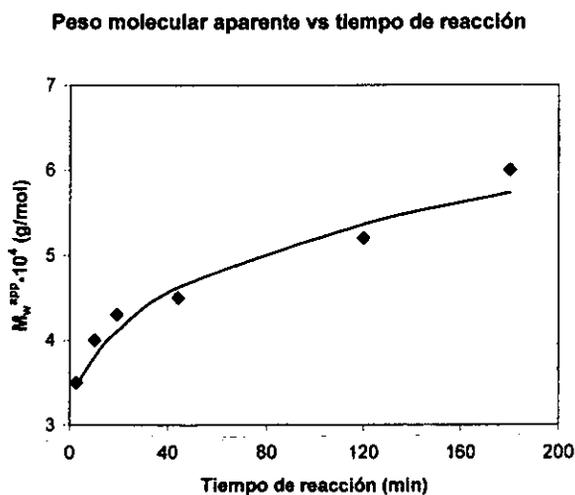
Este único valor de  $T_g$  se debe a que el producto de la reacción de transesterificación de los grupos terminales hidroxílicos y carboxílicos de PET y PEN favorece la miscibilidad del sistema. Sin embargo, Guo et al.<sup>19</sup>, quienes trabajaron con mezclas de copoliésteres de PET, PEN, PHB (Poli(4-hidroxibenzoato)); reportaron que aunque la transesterificación se favorece con la miscibilidad, ésta no es estrictamente una consecuencia de la transesterificación, ya que obtuvieron mezclas miscibles en las cuales no hubo reacción de transesterificación.

Respecto a los grupos terminales, Kenwright y Collins et al.<sup>46,52</sup> fueron los primeros que realizaron un estudio de mezclas de PET/PEN con una modificación en la concentración de los grupos terminales hidroxílicos; es decir, estos grupos fueron inactivados por medio de una mezcla de solventes de ácido trifluoroacético y diclorometano en una relación 1:4 en volumen. Cuando las mezclas fueron tratadas isotérmicamente en un DSC en atmósfera de nitrógeno, a 300°C por intervalos de 30s a 30min. se observó que la reacción de transesterificación es más lenta cuando los grupos hidroxílicos terminales son inactivados. Por lo tanto, en este trabajo se concluyó que la concentración de estos grupos influye en el porcentaje de transesterificación.

Yoon et al.<sup>18</sup> reportaron que para la mezcla 50/50 PET/PEN (preparada en una mezcla de solventes de fenol/diclorobenceno (60/40 % volumen)) tratada térmicamente a 280°C en un calorímetro diferencial de barrido (DSC), la viscosidad intrínseca se incrementa en función del tiempo desde 58 ml/g hasta 80 ml/g en un intervalo de tiempo de 0 a 200 minutos, como se muestra en la figura 1.6. Este incremento en la viscosidad se atribuye al incremento del peso molecular del copolímero debido a la reacción de transesterificación como se observa en la fig. 1.7. No obstante, el tratamiento térmico llevado a cabo por DSC no implica trabajo mecánico y, por lo tanto, la degradación debida a este efecto es nula.



**Fig. 1.6** Viscosidad intrínseca para la mezcla 50/50 PET/PEN<sup>18</sup> llevada a cabo por DSC en función del tiempo de reacción a 280°C.

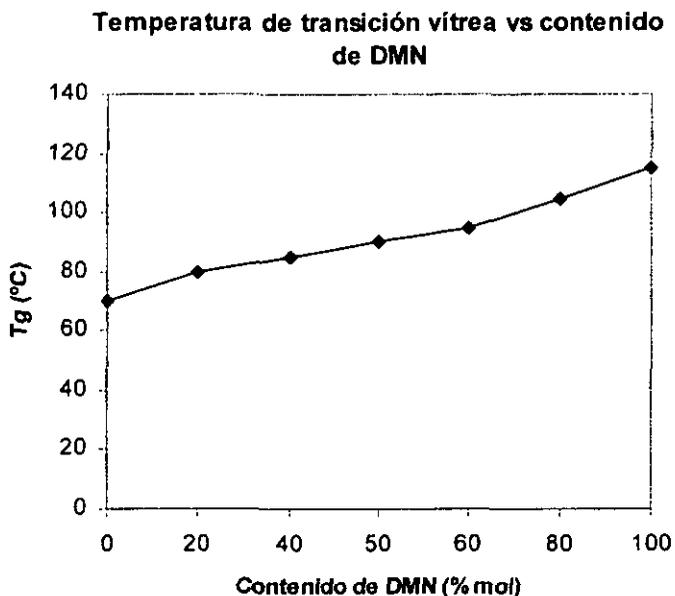


**Fig. 1.7** Evolución del peso molecular promedio aparente en función del tiempo a 280°C para la mezcla 50/50 PET/PEN, llevada a cabo por DSC<sup>18</sup>.

### 1.3.2 PREPARACION DE MEZCLAS PET/PEN POR SINTESIS

Con el objetivo de combinar las bondades económicas del PET con las excelentes propiedades del PEN, se han realizado estudios en los cuales se pueda producir un copolímero que tenga ambas unidades monoméricas, por lo que la síntesis es una alternativa. Generalmente, el copolímero PET/PEN se prepara a partir de una reacción de síntesis en la cual intervienen el 2,6-dimetilnaftalato (DMN), el dimetiltereftalato (DMT) y un exceso de etilenglicol (EG). Catalizadores como el acetato o diacetato de magnesio, cobalto, antimonio y zinc son los más utilizados en esta reacción.

McDowell et al.<sup>41</sup> prepararon estas mezclas por síntesis utilizando una mezcla de catalizadores llamada tipo IV (diacetato de manganeso, diacetato de cobalto y trióxido de antimonio) y un estabilizador de fósforo. En este trabajo se concluyó que se obtiene un sólo valor de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), el cual es siempre intermedio a los valores de  $T_g$  de los homopolímeros. Además, crece linealmente con el aumento en la concentración de DMN desde 81°C (0% mol de DMT) hasta 123°C (100% mol de DMT). Esta conclusión concuerda con los reportes de Lu et al.<sup>45</sup>, quienes utilizaron acetato de zinc y trióxido de antimonio como catalizadores (ver figura 1.8). No obstante, en este caso la linealidad se presenta a partir de 70°C con un 0% mol de DMT hasta 115°C cuando la concentración de DMT es del 100%.



**Fig. 1.8 Comportamiento de la temperatura de transición vítrea en función de la concentración de DMN.<sup>45</sup>**

Lu et al.<sup>45</sup> reportaron también que cuando la mezcla se encuentra en proporciones PET/PEN del 25/75, 50/50 y 75/25 % mol, aumenta el valor de la viscosidad intrínseca con el incremento del tiempo y temperatura de reacción; esta tendencia se la atribuyen al aumento en la concentración del anillo naftalénico en la cadena principal. En el caso de la mezcla 50/50, la viscosidad aumenta de 0.12 hasta 0.55 dl/g para tiempos de reacción de 5 a 250 min., cuando la temperatura es de 280°C. Cuando el tiempo de reacción es de 250 min. (constante) los valores de viscosidad varían desde 0.35 dl/g hasta 0.58 dl/g cuando la temperatura se incrementa de 250°C hasta 295°C.

### **1.3.3 PROCESAMIENTO REACTIVO DE MEZCLAS PET/PEN.**

De los reportes de las mezclas obtenidas por medio del procesamiento reactivo, el más citado es el reporte de Stewart et al.<sup>1</sup>, quienes fueron los primeros en investigar la mezcla de los homopolímeros PET y PEN por medio de la extrusión reactiva. Las conclusiones más importantes a las que llegaron en este trabajo son las siguientes:

- La transesterificación induce la miscibilidad de las mezclas PET/PEN. Sin embargo, años más tarde Guo et al.<sup>19</sup> reportaron que la transesterificación se favorece con la miscibilidad y que ésta no es estrictamente una consecuencia de la transesterificación (ver sección 1.3.1).
- El grado de transesterificación es inducido principalmente por el tiempo de mezclado y la temperatura; a mayor temperatura y tiempo de procesamiento la velocidad de reacción es mayor. En el caso de la mezcla 50/50 a 295°C la transesterificación se incrementa desde 5.8 % durante un tiempo de procesamiento de 1.5 minutos, hasta 21.3 % con 4.5 minutos.
- Las mezclas con un bajo nivel de transesterificación muestran dos valores de temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), debido probablemente a la existencia tanto de una fase rica en PET, como de una rica en PEN, como consecuencia de la ausencia de reacción de transesterificación. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en los reportes en los cuales la obtención del copolímeros se llevo a cabo por medio de solución (ver sección 1.3.1).
- Para obtener una sola fase amorfa y, por lo tanto transparente, es necesario un nivel de transesterificación mínimo del 10%.

- El catalizador (tetrakisopropóxido de titanio) no afecta la reacción de transesterificación, cuando éste se prepara en solución con etanol. Sin embargo, Jaques et al.<sup>36</sup> reportaron posteriormente que en los experimentos de Stewart et al.<sup>1</sup>, la manera en que se preparó el catalizador hace que éste se desactive con la humedad, debido a una reacción de transalcoxilación cuando se prepara en solución con etanol, dando como resultado que el catalizador sea más sensible a la humedad del aire. Por lo tanto, en los experimentos de Stewart et al.<sup>1</sup> el catalizador se encuentra inactivo.
- La amorficidad de la mezcla 50/50 % mol se corroboró por medio de la técnica de rayos X de ángulo bajo. Rwei et al.<sup>50</sup> argumenta que ésta mezcla es más difícil de cristalizar debido a los arreglos de las moléculas (ver sección 1.3), y Mutsumasa<sup>24</sup> que la homogeneidad que se logra se debe a los niveles de transesterificación que se alcanzan por el procesamiento de la mezcla.<sup>20,49,50</sup>
- Con respecto a sus propiedades mecánicas, se reporta que los módulos de tensión de las mezclas PET/PEN tienen un valor bajo, reflejo de una estructura amorfa. Sin embargo, el valor en el módulo de tensión tiende a incrementarse con el contenido de PEN<sup>24</sup>, como se observa en la figura 1.9.

Módulos de tensión de mezclas PET/PEN en función de la concentración de PEN

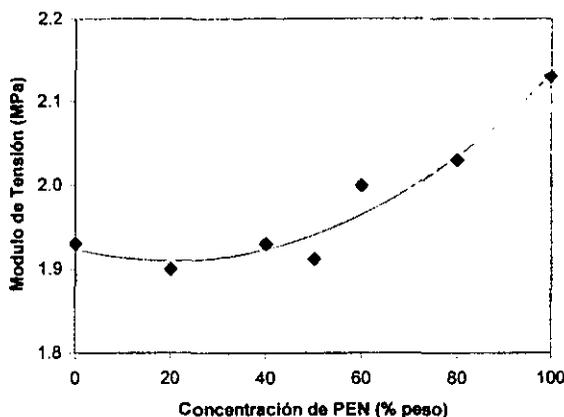
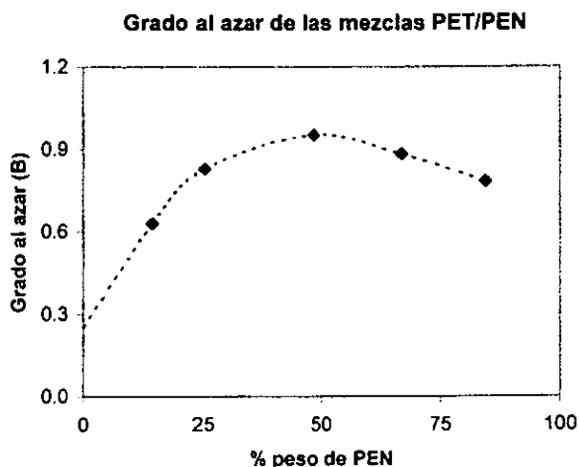


Fig. 1.9 Módulos de tensión de las mezclas PET/PEN en función del contenido de PEN. Velocidad de alargamiento  $4\text{min}^{-1}$  a temperatura ambiente.<sup>24</sup>

Aoki et al.<sup>20</sup>, también investigaron la mezcla PET/PEN. En este caso el proceso se llevó a cabo en una mezcladora a  $290^{\circ}\text{C}$  y 100 rpm; y observaron que cuando se presentan niveles de transesterificación menores a 6% existen dos valores de  $T_g$ , los cuales se atribuyen a la presencia de dos fases, una rica en PET y otra en PEN. Esta separación de fases, de acuerdo con los reportes de Stewart et al.<sup>1</sup>, disminuye con el incremento en el tiempo de procesamiento, lo que a su vez da como resultado un incremento en los niveles de transesterificación. En el caso particular de la mezcla 50/50 reportan que el tiempo de procesamiento tiene un efecto mucho mayor que en otras composiciones, ya que al incrementarse este tiempo la muestra pierde cristalinidad, lo cual atribuye a los niveles de transesterificación que se alcanzan a esta composición (4.8% para un tiempo de 1 minuto y 22.1% para 15 minutos).

Jun et al.<sup>17</sup> llevaron a cabo la reacción de transesterificación de los homopolímeros PET y PEN en un reactor con agitación a vacío (0.5-0.4 torr), a 300°C y 60min. El nivel de transesterificación más alto se obtuvo para la mezcla 50/50% en peso con un valor aproximado de 47%.



**Fig. 1.10** Grado al azar de las mezclas PET/PEN, llevadas a cabo en un reactor agitado a 300°C y 60 min.<sup>17</sup>

Grado al azar de las mezclas PET/PEN en función del tiempo de proceso

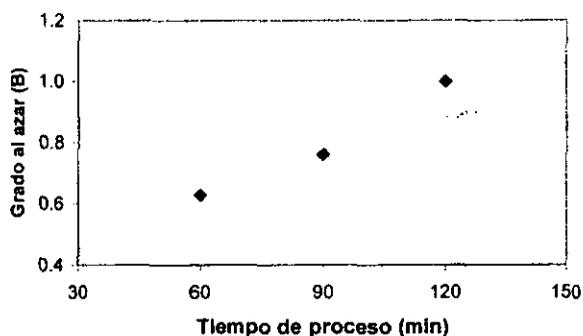


Fig. 1.11 Grado al azar de las mezclas PET/PEN (15% peso de PET) a 300°C. <sup>17</sup>

Los resultados de estos autores demuestran que el grado al azar (B) se incrementa cuando la relación PET y PEN es aproximadamente 50/50 % mol (ver fig. 1.10), así como también se incrementa con el tiempo de mezclado (ver fig. 1.11). El valor de B se aproxima a la unidad, cuando éste tiene una distribución completamente al azar.

### 1.4 REACCION DE TRANSESTERIFICACIÓN

Se denomina transesterificación a la alcoholisis (escisión mediante un alcohol) de un éster; es decir, en la hidrólisis de un éster un reactivo nucleofílico desplaza a un alcohol.

Como se ha venido mencionando hasta el momento, la miscibilidad de las mezclas PET/PEN se favorece con la reacción de transesterificación, ya que de acuerdo con los reportes de Guo et al.<sup>19</sup>, la transesterificación no es una condición para que éste sistema sea miscible. Esta reacción se lleva a cabo cuando los componentes PET y PEN se encuentran en estado fundido (véase la figura 1.12) y se favorece principalmente con el incremento en la temperatura y con el tiempo de proceso.<sup>1</sup>

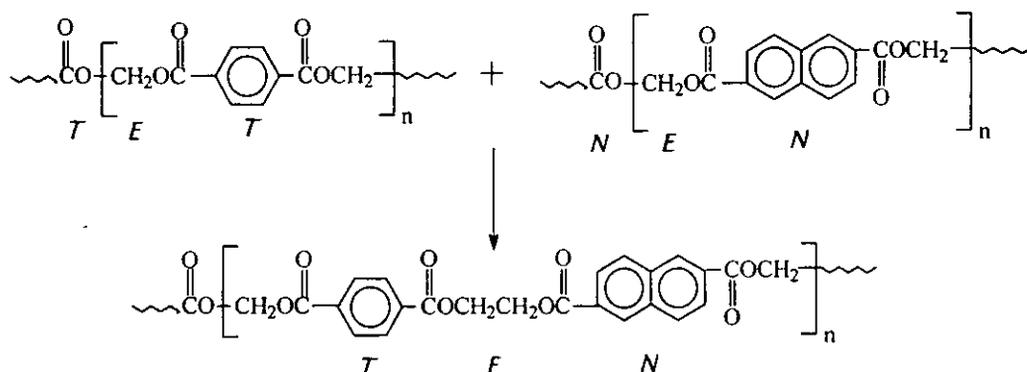


Fig. 1.12 Reacción de transesterificación de los homopolímero PET y PEN.

La reacción se lleva a cabo con los grupos reactivos terminales hidroxílicos y carboxílicos (OH y COOH) que contienen tanto el PET como el PEN. Sin embargo, estos polímeros sufren reacciones de degradación, por las condiciones de operación (temperatura principalmente), las cuales promueven la formación de grupos vinílicos y carboxílicos. Los grupos carboxílicos pueden

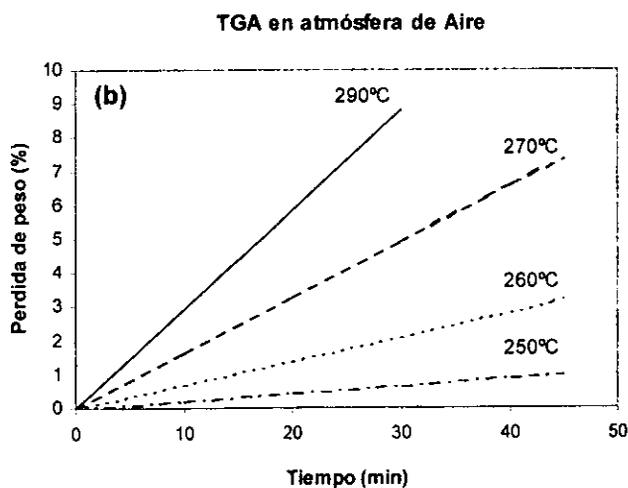
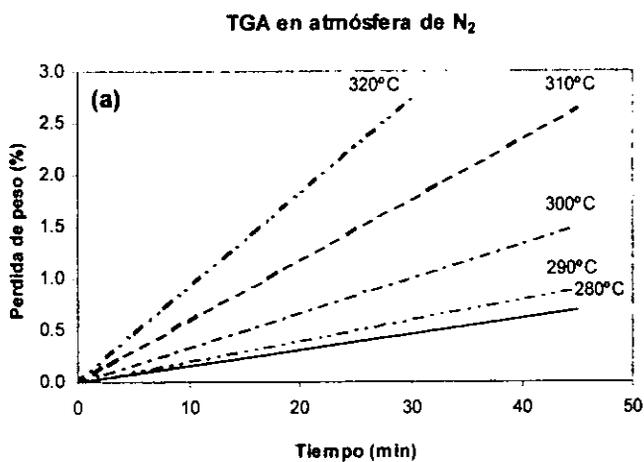
reaccionar entre sí por medio de una reacción de acidólisis, en la cual se libera una molécula de agua. Esta molécula de agua da paso a la degradación hidrolítica de las cadenas de PET y PEN, con la cual se generan grupos terminales hidroxílicos y carboxílicos en ambos homopolímeros. Los grupos vinílicos que se formaron por la degradación térmica, forman el acetaldehído cuando éste reacciona con los grupos OH del medio.<sup>53</sup>

### 1.5 DEGRADACION DEL POLITEREFTALATO DE ETILENO.

Actualmente, se encuentran reportes de la degradación del PET, los cuales se refieren principalmente a las degradaciones térmica y oxidativa.<sup>54-61</sup> La mayoría de los estudios de degradación se llevan a cabo partiendo de la síntesis del PET, ya que debido a que se conocen perfectamente la concentración y el tipo de catalizador, así como los otros aditivos que se requieren para la reacción de transesterificación y policondensación del bis-(2-hidroxietil)-tereftalato, se puede determinar la influencia de estos aditivos en las reacciones de degradación. Sin embargo, existen otros estudios<sup>57,62</sup> en los cuales el PET grado extrusión es expuesto a temperaturas de 260°C y hasta 300°C, en los cuales se puede variar el tiempo de exposición, así como el tipo de atmósfera (aire o de nitrógeno). Los equipos utilizados para la determinación de la degradación son en general, el analizador térmico diferencial (DTA) y el analizador termogravimétrico (TGA). Los productos volátiles los analizaron<sup>62</sup> por el método de colorimetría y cromatografía de gases, y las conclusiones a las que estos autores llegaron se resumen en lo siguiente:

- Los componentes metálicos (generalmente presentes en los catalizadores y algunos aditivos) favorecen la ruptura de la cadena alifática, provocando la formación de grupos vinílicos y carboxílicos.

- La formación de estos grupos se ve favorecida con la temperatura y con el tiempo de residencia.
- La degradación es mayor en atmósfera de aire que en atmósfera de nitrógeno, debido a la intervención del oxígeno que favorece la degradación, ver fig. 1.13.
- A tiempos cortos de degradación (1-5min), cuando la temperatura es de 270°C y hasta 300°C, el compuesto que más se forma es el acetaldehído, sin embargo, después de 15min de exposición se detectan cantidades de formaldehído, ver fig. 1.14.
- Villain et al.<sup>62</sup> reportaron que cuando homopolímeros de PET de diferente peso molecular son expuestos a 280°C durante 10 min, en atmósfera de aire, el de menor peso presenta la mayor degradación. Gómez<sup>63</sup> reportó que cuando los polímeros PET y PEN (utilizados en este trabajo) eran procesados en la cámara de mezclado Banbury a 280°C, estos sufrieron degradación, reflejándose en la disminución del peso molecular, como se aprecia en la figura 1.15). Aoki et al.<sup>20</sup> reportan una disminución del peso molecular número promedio del PET y PEN cuando son procesados a 290°C por 20min en una mezcladora. La disminución para el PET es desde 15300 hasta 11300 g/mol y para el PEN es de 17500 a 12400 g/mol.



**Fig. 1.13 Pérdida de peso de PET en función del tiempo a varias temperaturas (a) atmósfera de nitrógeno y (b) atmósfera de aire. Reportado por Villain.<sup>62</sup>**

Concentración de Acetaldehído y Formaldehído como función de la temperatura de exposición del PET (Atmósfera de N<sub>2</sub>)

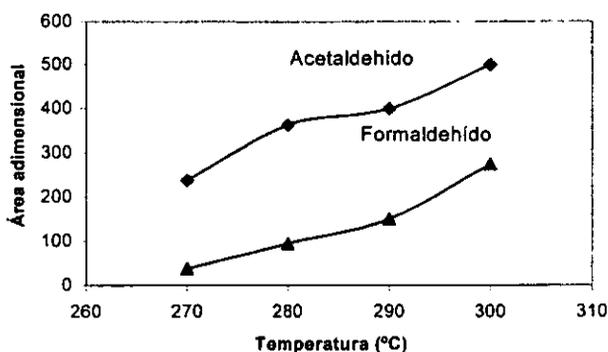


Fig. 1.14. Cambio en las áreas de los picos de acetaldehído y formaldehído como una función de la temperatura para el PET cuando se expone a varias temperaturas en atmósfera de nitrógeno, después de 15min. Reportado por Villain.<sup>62</sup>

Peso molecular promedio número (Mn) de PET y PEN procesado en la cámara de mezclado Bambury a una temperatura de 280°C (Reporte de Gómez<sup>63</sup>)

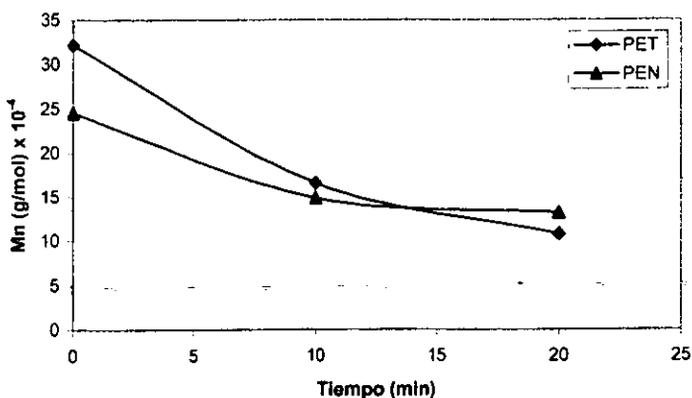


Fig. 1.15. Peso molecular (Mn) de PET y PEN a diferentes tiempos de procesamiento.<sup>63</sup>

Debido a la similitud en la estructura molecular del PET con el PEN y al no existir reportes acerca de la degradación del PEN, se supone que la degradación de este último ocurre de la misma manera.

## **1.6 MÉTODOS DE PROCESAMIENTO**

### **1.6.1 EXTRUSIÓN**

La extrusión es un proceso por el cual un material termoplástico se fuerza a través de una boquilla (dado) a fluir continuamente en estado fundido, al aplicarle presión y calor, para formar perfiles de longitud variable. A su salida, el material ya conformado es recogido por un sistema de arrastre de velocidad variable, que le proporciona las dimensiones finales mientras se enfría para adquirir la forma deseada.<sup>64</sup>

El proceso de extrusión se emplea normalmente para producir diferentes formas en el material como son: varillas, láminas, tubos, recubrimientos de cables, películas en forma continua, etc. El material inicial puede ser granulado o en polvo.

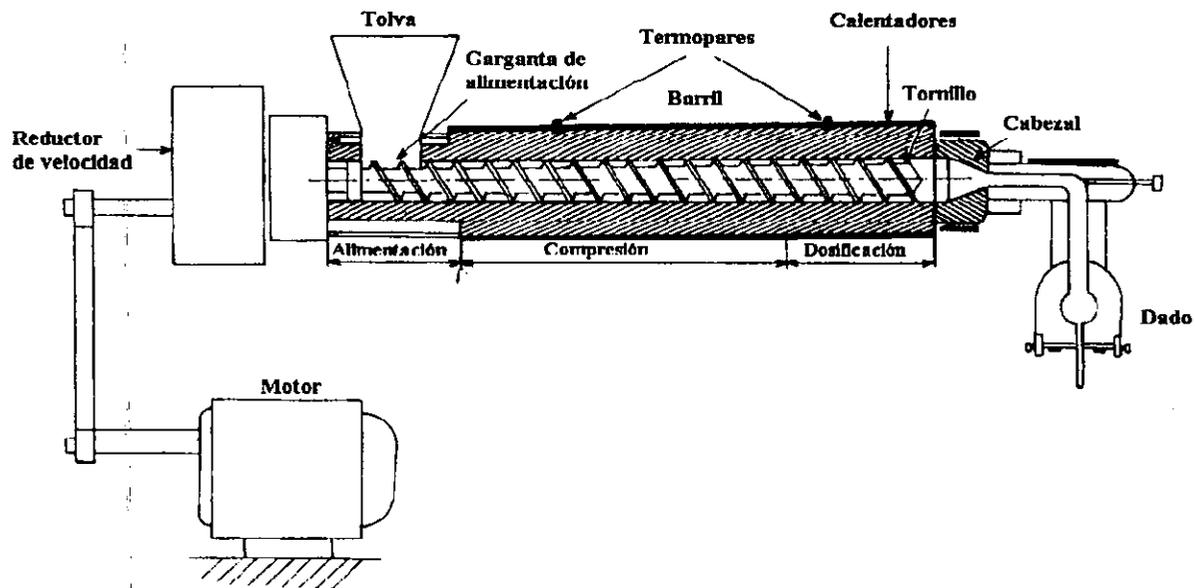


Fig. 1.16 Extrusor de husillo simple, marca Haake Rhecord, modelo 400.

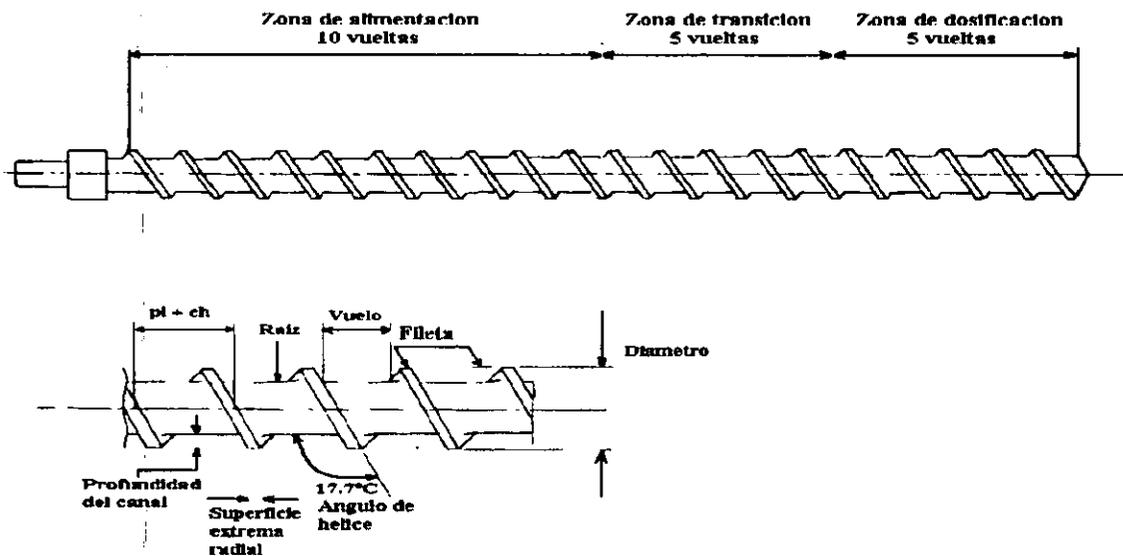


Fig. 1.17. Husillo de filete cortante.

La extrusora consta de un cilindro o cañón en cuyo interior se aloja un husillo o tornillo de Arquímedes, que accionado por un motor, gira y recoge el material de la tolva de alimentación, avanzando a lo largo del cilindro y sometándose a esfuerzos de corte (ver figuras 1.16 y 1.17).

En la zona de compresión, el material es comprimido y por efectos de fricción se genera calor, el cual se mantiene mediante resistencias blindadas. El material a medida que es conducido a la zona de dosificación, se plastifica totalmente. De manera, que ejerce una presión mayor a la entrada del dado y que da forma al extrudido.<sup>65</sup>

### **1.6.2 INYECCION**

El proceso de moldeo por inyección consiste en transportar una cantidad de material en forma de polvo o pastilla, desde una tolva a una cámara de plastificación, donde el material es fundido y conducido a través de canales o corredores hacia un molde cerrado (ver fig. 1.18). El proceso de inyección hace uso de enfriamiento o refrigeración en los moldes con fin de enfriar el termoplástico rápidamente, de modo que éste puede ser inyectado sin que sufra deformaciones.<sup>64</sup>

La complejidad de este proceso se incrementa debido a la gran variedad de *termoplásticos* usados y a la *variedad* de diseños de productos que podrían ser elegidos.

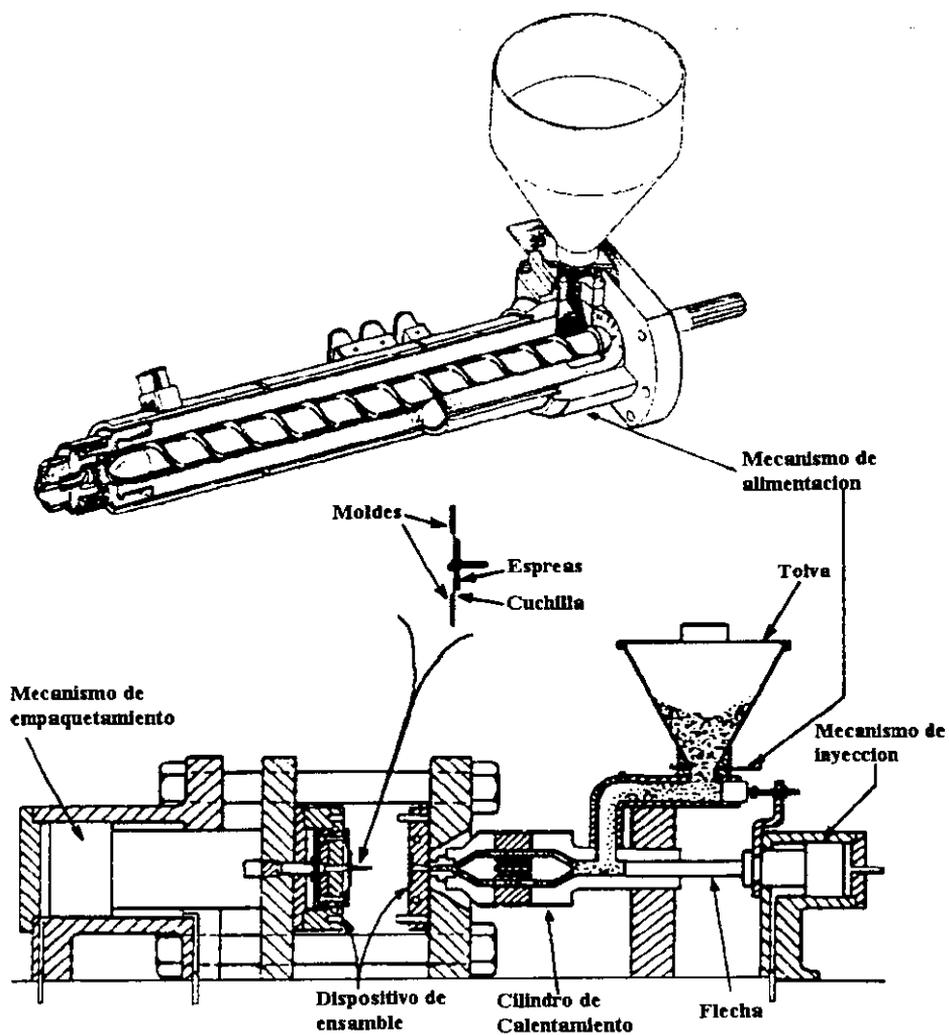


Fig. 1.18. Máquina típica de moldeo por inyección.

Hasta hace poco solo los materiales termoplásticos eran utilizados en este proceso, ya que se pueden mantener fluidos por calentamiento durante periodos largos sin que se degraden. Las resinas termofijas, en comparación con los termoplásticos, no pueden ser moldeadas a altas temperaturas sin que se solidifiquen y se vuelvan duras, causando daños en el cilindro de plastificación.

En la actualidad, el diseño de maquinaria apoya las modificaciones en el moldeo de mezclas de termofijos, haciendo posible moldear cualquier clase de material por medio del proceso de inyección.<sup>65</sup>

## 1.7 TECNICAS DE CARACTERIZACION

A continuación se hace una breve descripción de las técnicas de *caracterización que se utilizaron en este trabajo.*

### 1.7.1 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR

La resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica de espectroscopia. Con ciertas condiciones de campo magnético una muestra puede absorber radiación electromagnética en la región de radio frecuencia, debido a que el núcleo del hidrógeno o protón tiene propiedades magnéticas. Por lo tanto, cuando un compuesto que tiene hidrógeno se coloca en un campo magnético fuerte, y simultáneamente se le irradia con energía electromagnética, los núcleos de hidrógeno del compuesto pueden absorber energía (la cual está cuantizada), mediante el proceso conocido como resonancia.<sup>66-68</sup>

La técnica RMN-<sup>1</sup>H aplicada a polímeros, se utiliza para la identificación y análisis de monómeros, polímeros, copolímeros y productos de reacción<sup>69</sup>.

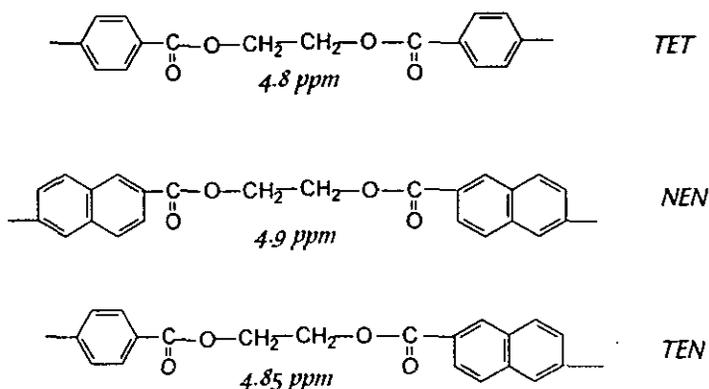


Fig. 1.19 Intensidades en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H de las unidades etilénicas en el sistema PET/PEN.

En el estudio de las mezclas PET/PEN, la reacción que se lleva a cabo entre estos polímeros, si se tienen las condiciones adecuadas, puede determinarse en la región del espectro de RMN-<sup>1</sup>H correspondiente a las unidades de etileno de cada polímero (véase figura 1.19), por medio de los siguientes cálculos<sup>70,71</sup>:

$$\% \text{transesterificación} = \frac{I_{TEN}}{I_{TET} + I_{NEN} + I_{TEN}} \quad (1.2)$$

donde:

$I_{TET}$  = Intensidad de protones de unidades de etileno que están unidos a los tereftalatos del PET.

$I_{NEN}$  = Intensidad de protones de unidades de etileno que están unidos a los tereftalatos del PEN.

$I_{TEN}$  = Intensidad de protones de unidades de etileno que están unidos al copolímero PET/PEN.

La probabilidad de encontrar una unidad de tereftalato seguida de una unidad naftalato es:

$$P_{TN} = \frac{I_{TEN}/2}{\frac{I_{TEN}}{2} + I_{NEN}} \quad (1.3)$$

De manera similar, la probabilidad de encontrar una unidad naftalato seguida de una unidad tereftalato es:

$$P_{NT} = \frac{I_{TEN}/2}{\frac{I_{TEN}}{2} + I_{TET}} \quad (1.4)$$

El grado al azar o conformación del polímero está definido como:

$$B = P_{NT} + P_{TN} \quad (1.5)$$

Para un copolímero al azar  $B=1$ , para uno alternado  $B=2$  y para un copolímero en bloque  $B$  se aproxima a cero.

El número promedio de secuencias de segmentos de PET y PEN se determina como:

$$L_{nPET} = \frac{1}{P_{NT}} \quad (1.6)$$

$$L_{nPEN} = \frac{1}{P_{TN}} \quad (1.7)$$

### 1.7.2 ANALISIS TERMICO

Una de las características más importantes de los polímeros es su transición vítrea. Cuando un material amorfo se calienta, su energía cinética aumenta provocando movimientos moleculares de tipo rotacional y vibracional de corto alcance. Todo ello sucede sin que el material pierda su forma (temperaturas bajas). Sin embargo, al aumentar la energía interna debido al incremento de la temperatura, el material comienza a perder su forma adquiriendo una textura semejante a la del hule. El intervalo de temperatura a la cual se lleva a cabo esta transición o cambio de estado, se llama temperatura de transición vítrea. Cuando la temperatura se incrementa lo suficiente se provocan movimientos moleculares de largo alcance, entonces el material se funde y comienza a fluir<sup>72</sup>.

Algunos factores que modifican el valor de la T<sub>g</sub> son la rigidez de la cadena, el peso molecular, el entrecruzamiento y la presencia de plastificantes.

La temperatura de transición vítrea se puede determinar mediante el análisis por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Esta técnica proporciona, además, los valores de temperatura de cristalización, fusión cristalina, entrecruzamiento y entalpía de vaporización. El valor de la T<sub>g</sub> se puede determinar también por medio del análisis térmico diferencial (DTA).

Una aproximación del valor de Tg para las mezclas binarias miscibles, se lleva a cabo por medio de la ecuación de Fox.<sup>72</sup>

$$Tg_M = w_1(Tg_1) + w_2(Tg_2) \quad (1.8)$$

donde:

$T_{gM}$ =Temperatura de transición vítrea de la mezcla.

$w_1$ =Fracción mol del homopolímero 1,

$T_{g1}$ =Temperatura de transición vítrea del homopolímero 1.

$w_2$ =Fracción mol del homopolímero 2.

$T_{g2}$ =Temperatura de transición vítrea del homopolímero 2.

### 1.7.3 PROPIEDADES MECANICAS

Las propiedades mecánicas se refieren a aquellos parámetros o características del material que determinan su respuesta a la aplicación de esfuerzos o deformaciones.

Existen varias pruebas mecánicas con las cuales se estudian a los materiales viscoelásticos; las más importantes son las de esfuerzo-deformación (deformación lenta, la relajación de esfuerzos) y el comportamiento dinámico-mecánico.<sup>73</sup>

Las mediciones de deformación lenta son algunas de las más fáciles de realizar. Se aplica una carga al espécimen de la muestra y se mide el cambio en la longitud, en función del tiempo.

En la relajación de esfuerzos el espécimen de la muestra es deformado rápidamente hasta un valor dado y el esfuerzo requerido para mantener tal deformación constante es medido en función del tiempo.

Las pruebas de esfuerzo-deformación se realizan con el propósito de deformar un material a una velocidad dada hasta que el material sufre fractura. Si la velocidad es muy alta, este tipo de prueba se vuelve similar a una prueba de impacto, la cual mide la energía necesaria para romper el material. El área bajo la curva de esfuerzo-deformación es proporcional a la energía absorbida para romper el material. En la figura 1.20 se muestra una curva de esfuerzo deformación típica de polímeros semicristalinos. En ésta se puede observar la región donde del material se comporta como un sólido elástico; es decir, la deformación aplicada hasta este punto es recuperable. Entre el punto 1 y 2 la deformación es recuperable lentamente (análogamente a un resorte no lineal). La máxima extensión para la cual la forma original es recuperable marca el límite elástico del material. Más allá de este punto las extensiones ocurren por desplazamiento de unas moléculas con respecto a otras, como el flujo de un líquido newtoniano. El desplazamiento de las moléculas no tiende a regresar a su posición original, por lo tanto esas deformaciones son permanentes y no recuperables.<sup>74</sup>

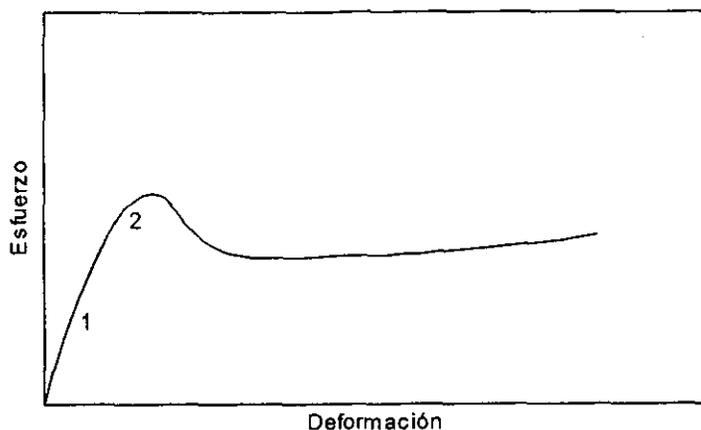


Fig. 1.20. Curva esfuerzo-deformación de un polímero semicristalino.

#### 1.7.4 RAYOS X

La difracción es el resultado de la dispersión de la radiación producida por un arreglo regular de centros dispersores. Para los rayos X, los átomos son los centros de dispersión\*. Para que la difracción tenga lugar, los haces de rayos X dispersos por planos adyacentes del cristal deben estar en fase. De otra manera, ocurre una interferencia destructiva de las ondas y no se observa prácticamente nada de la intensidad dispersa<sup>75</sup>. En la geometría precisa para la interferencia constructiva (ondas dispersadas en fase), la diferencia en la longitud de la trayectoria entre los haces de rayos X adyacentes es algún número entero ( $n$ ) de longitudes de onda ( $\lambda$ ) de radiaciones. La relación que demuestra esta condición es la ecuación de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (1.9)$$

donde  $d$  es el espaciamiento entre los planos adyacentes del cristal y  $\theta$  es el ángulo de dispersión.

El ángulo  $\theta$  es comúnmente conocido como el ángulo de Bragg y el ángulo  $2\theta$  es conocido como el ángulo de difracción porque es éste el ángulo medido experimentalmente.

---

\* El mecanismo específico de dispersión es la interacción de un fotón de la radiación electromagnética con un electrón del átomo.

**CAPITULO 2.**  
**DESARROLLO**  
**EXPERIMENTAL**

## 2. METODO EXPERIMENTAL

Para la realización de este trabajo fue necesario obtener mezclas PET/PEN (50/50 % mol) con un nivel mínimo y máximo de transesterificación (mezclas físicas y químicas, respectivamente), por medio de los procesos de extrusión e inyección y analizar cómo varían sus propiedades mecánicas, el valor de la temperatura de transición vítrea y la viscosidad intrínseca.

### 2.1 MATERIALES

Los materiales utilizados en este trabajo fueron proporcionados por diversos proveedores. Los homopolímeros PET y PEN fueron proporcionados por Celanese Mexicana e Eastman Chemical Mexicana, respectivamente.

En la tabla 2.1. se muestran las características proporcionadas por el proveedor de los homopolímeros de PET y PEN.

Tabla 2.1. Características del PET y PEN proporcionadas por el proveedor.

| Homopolímero   | PET             | Homopolímero                 | PEN            |
|--|-----------------|------------------------------|----------------|
| <i>Proveedor</i>   | <i>Celanese</i> | <i>Proveedor</i>             | <i>Eastman</i> |
| Temperatura de fusión (°C)                                     | 240             | Temperatura de fusión (°C)   | 250-290        |
| Viscosidad intrínseca (dl/g)                                   | 0.85            | Punto de ablandamiento (°C)  | 120            |
| Cristalización (%)   | 46              | Viscosidad intrínseca (dl/g) | 0.52           |
| Densidad específica (g/ml)                                     | 1.36            |                              |                |
| Humedad (%)  | 0.3             |                              |                |
| Densidad aparente (g/cm <sup>3</sup> ) [(lb/ft <sup>3</sup> )] | 0.8 [50]        |                              |                |
| Color b  | 1               |                              |                |
| Color L  | 82.24           |                              |                |

El fenol y tetracloroetano utilizados en la determinación de la viscosidad intrínseca, ambos grado analítico, se obtuvieron de Aldrich. De este mismo proveedor se obtuvieron el ácido trifluoroacético y el cloroformo (ambos deuterados) utilizados para la determinación de los estudios de RMN-<sup>1</sup>H.

Las características de estos solventes se muestran en la tabla 2.2.

**Tabla 2.2 Características de los solventes utilizados en la caracterización**

| Nombre del solvente        | Fenol                            | 1,1,2,2-tetracloroetano             | Acido Trifluoroacético <sup>d</sup> | Cloroformo <sup>d</sup> |
|----------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|
| Formula                    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH | Cl <sub>2</sub> CHCHCl <sub>2</sub> | CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H   | CHCl <sub>3</sub>       |
| Peso molecular (g/mol)     | 94.11                            | 167.85                              | 114.02                              | 119.38                  |
| Temperatura de fusión (°C) | 41(+/-0.5)                       | -43.5(+/-0.5)                       | -15.4                               | -64                     |
| Punto de ebullición (°C)   | 182                              | 147                                 | 72                                  | 61.5(+/-0.5)            |
| Densidad (g/ml)            | 1.072                            | 1.586                               | 1.480                               | 1.492                   |

<sup>d</sup> Reactivo deuterado

Estos solventes se usaron sin purificación previa.

También se utilizaron filtros de politetrafluoroetileno con membrana de 0.45 µm de Cole Parmer, jeringa de vidrio de 20 ml, así como controladores de temperatura.

## 2.2 EXPERIMENTACION

Todas las mezclas PET/PEN se procesaron a una concentración 50/50 % mol.

Los homopolímeros previamente mezclados (mecánicamente) en un recipiente fueron secados en un deshumidificador, marca Pagani Leesona, a una temperatura de 110 °C durante 16 horas antes de procesarlos.<sup>1,33</sup>

Los niveles mínimo y máximo de transesterificación solo pudieron obtenerse con los procesos de extrusión e inyección, de la siguiente forma:

- La obtención de mezclas con un nivel de transesterificación mínimo (físicas), fue posible únicamente por el proceso de extrusión, con un extrusor monohusillo, que hace una función de transporte, homogeneizando el material.
- Para un nivel de transesterificación máximo, el material se procesó por inyección. Sin embargo, al llevar a cabo únicamente la inyección, las mezclas se obtuvieron con un nivel de transesterificación moderado (15%), por lo que fue necesario obtener un nivel mayor de transesterificación.
- Debido a lo anterior se realizó una combinación de los procesos de extrusión e inyección con el propósito de incrementar el porcentaje de transesterificación en las mezclas. Primero se extruyó el material, para homogeneizarlo antes de inyectarlo, y así poder alcanzar una mayor transesterificación.

### 2.2.1 EXTRUSION

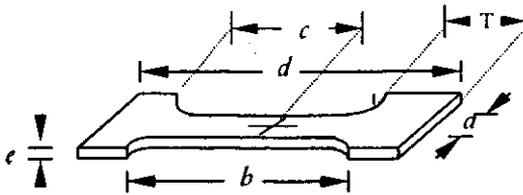
El proceso de extrusión se llevó a cabo en un extrusor de husillo simple marca Haake Rhecord, modelo 400.

Las características del extrusor se muestran en la tabla 2.3

**Tabla 2.3 Características del extrusor Haake Rhecord modelo 400.**

|                            |                           |
|----------------------------|---------------------------|
| Longitud                   | 71 cm.                    |
| Relación L/D               | 25                        |
| Diámetro de barril         | 3/4" [1.905 cm]           |
| Potencia                   | 3000 watts                |
| Gasto másico máximo        | 60 g/min.                 |
| Gasto teórico              | 50 g/min.<br>a 100 R.P.M. |
| Husillo de filete cortante |                           |
| Relación de compresión     | 3:1                       |

El material fue extrudido a dos temperaturas de 270°C y 290°C, obteniendo placas con un espesor de 0.8 mm aproximadamente con las cuales, por medio de un molde (de acuerdo a la norma ASTM 1708<sup>76</sup>), fue posible la obtención de probetas.



- $a = 4.75 \text{ mm.}$   
 $b = 22.25 \text{ mm.}$   
 $c = 11.13 \text{ mm.}$   
 $d = 38.10 \text{ mm. (mínimo)}$   
 $e = 0.80 \text{ mm}$   
 $T = 7.9 \text{ mm (mínimo)}$

Figura 2.1. Dimensiones de las probetas obtenidas de acuerdo a la norma ASTM 1708<sup>76</sup>.

El molde con las dimensiones que se muestran en la figura 2.1 se tensó en una prensa hidráulica sobre la placa obtenida de la extrusión hasta cortar la probeta de acuerdo a la forma del molde. Las condiciones de extrusión para la obtención de las placas se muestran en la tabla 2.4.

Tabla 2.4 Condiciones de extrusión

| Etiqueta de la muestra | Temperatura(°C) |        |        | Velocidad (r.p.m.) |
|------------------------|-----------------|--------|--------|--------------------|
|                        | Zona 1          | Zona 2 | Zona 3 |                    |
| EXT 270                | 270             | 270    | 280    | 60                 |
| EXT 290                | 290             | 290    | 300    | 60                 |

Aquí se puede observar que la única diferencia que existe entre estas condiciones es el gradiente de temperatura, el cual es 20°C mayor para la muestra con clave EXT290.

### 2.2.2 INYECCION

El proceso de inyección se realizó en una máquina marca MANNESMAN DEMAG, modelo ERGOtech 50-200 compact, con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D=20.

Las condiciones de inyección se muestran en la tabla 2.5.

Tabla 2.5 Condiciones del proceso de inyección.

| ETIQUETA DE LA MUESTRA                      | INY 270      | INY 290      |
|---|--------------|--------------|
| Temperatura (°C) de Zona 1                  | 270          | 290          |
| Temperatura (°C) de Zona 2                  | 270          | 290          |
| Temperatura (°C) de Zona 3                  | 270          | 290          |
| Temperatura (°C) de Zona 4                  | 260          | 280          |
| Temperatura (°C) de Molde                   | 7            | 7            |
| Presión de inyección (psi) [Pa]             | 400[2757.14] | 400[2757.14] |
| Flujo volumétrico (cm <sup>3</sup> /s)      | 60           | 60           |
| Tiempo de residencia (min.)                 | 6            | 6            |
| Velocidad de rotación del tornillo (r.p.m.) | 200          | 200          |

Con este proceso se obtuvieron las probetas para la caracterización mecánica. El material obtenido con la clave INY 290 correspondiente a la inyección con el

perfil de temperaturas de 290 °C fue altamente quebradizo, por lo que el material no fue adecuado para realizar todos los análisis.

### **2.2.3 EXTRUSION-INYECCION (DOBLE PROCESAMIENTO)**

La combinación de estos dos procesos permitió la obtención de mezclas con un nivel de transesterificación alto.

El procedimiento para la obtención de las probetas con un nivel máximo de transesterificación fue el siguiente:

1. Los homopolímeros se secaron en un deshumidificador a 110°C durante 16 horas.
2. A continuación se realizó una extrusión con el perfil de temperaturas de 270, 270 y 280 °C para las zonas 1, 2 y 3, respectivamente (véase las condiciones de procesamiento de la muestra EXT 270 en la tabla 2.4).
3. Este material fue molido en un molino de cuchillas colortronic TGS.
4. Después el material se volvió a secar en el deshumidificador marca Pagani Leelsona, a una temperatura de 110 °C durante 16 horas.
5. Posteriormente se procedió a inyectar el material (ver condiciones de la tabla 2.6), del cual se obtuvieron las probetas para determinar las pruebas mecánicas.

Tabla 2.6 Condiciones del proceso de inyección (material previamente extrudido).

| ETIQUETA DE LA MUESTRA                      | EI 270       | EI 290       |
|---|--------------|--------------|
| Temperatura (°C) de Zona 1                  | 270          | 290          |
| Temperatura (°C) de Zona 2                  | 270          | 290          |
| Temperatura (°C) de Zona 3                  | 270          | 290          |
| Temperatura (°C) de Zona 4                  | 260          | 280          |
| Temperatura (°C) de Molde                   | 7            | 7            |
| Presión de inyección (psi) [Pa]             | 400[2757.14] | 400[2757.14] |
| Flujo volumétrico (cm <sup>3</sup> /s)      | 60           | 60           |
| Tiempo de residencia (min.)                 | 6            | 6            |
| Velocidad de rotación del tornillo (r.p.m.) | 200          | 200          |

Se aprecia que las condiciones del proceso de inyección para este material, que fue previamente extrudido, corresponden a las de la mezcla que solamente fue inyectada (ver tabla 2.5), además de que la única diferencia entre estos dos procesos es el gradiente de temperatura y al igual que en las condiciones de los procesos de extrusión e inyección la diferencia es de sólo 20°C.

## 2.3 CARACTERIZACIÓN

### 2.3.1 VISCOSIDAD INTRINSECA

La viscosidad intrínseca fue medida siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM 4603-91<sup>77</sup>, utilizando un viscosímetro Cannon Ubbelohde tipo 1B. El método se resume en los siguientes pasos:

1. Pesar aproximadamente 0.1 g. de muestra.
2. Agregar 19 g. de fenol y 8 ml. de tetracloroetano, que corresponde a una relación en peso de fenol/tetracloroetano de 60/40.
3. Poner a calentar la muestra en un baño de aceite a una temperatura de 110 °C (+/- 0.5 °C) hasta que ésta se disuelva.
4. Una vez disuelto el polímero, retirar del baño la solución y esperar a que se enfríe hasta la temperatura ambiente (25 °C aproximadamente).
5. Filtrar la solución con un filtro de politetrafluoroetileno con membrana de 0.45 µm con ayuda de una jeringa de vidrio de 20 ml.
6. Medir el tiempo de elución de la muestra en un viscosímetro Cannon Ubbelohde tipo 1B, el cual a su vez se encuentra a baño María de tal forma que se mantenga una temperatura de 30 °C (+/- 0.5).

7. El cálculo de la viscosidad intrínseca se lleva a cabo por medio de la siguiente relación<sup>77</sup>:

$$[\eta] = \frac{0.25(\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r)}{c} \quad (2.1)$$

donde:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (2.2)$$

$\eta_r$ , Viscosidad relativa.

$t_0$ , Tiempo de elución del solvente (s).

$t$ , Tiempo de elución de la muestra (s).

$c$ , Concentración del polímero en la solución (g/dl).

### 2.3.2 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Con el propósito de conocer el nivel de transesterificación y la microestructura (como el grado al azar y las longitudes de secuencia de PET y PEN), para cada proceso, se hicieron estudios de Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN-<sup>1</sup>H). Esta determinación se realizó con las muestras obtenidas del proceso de extrusión a 270 °C y 290 °C, y con las del proceso de inyección a 270 °C y 290 °C, así como con las obtenidas de la combinación de los procesos de extrusión-inyección.

Los espectros de RMN-<sup>1</sup>H, fueron tomados en un espectrómetro Varian a 300 MHz. Se utilizó como disolvente una mezcla de ácido trifluoroacético/cloroformo

deuterados 70/30 vol., a temperatura ambiente. La muestra se preparó con 0.8ml de solvente en los cuales se disolvieron aproximadamente 15 mg (+/- 3mg) de la mezcla PET/PEN material. Para la obtención de los espectros fue necesario llevar a cabo alrededor de 64 adquisiciones.

### 2.3.3 ANALISIS TERMICO

Los análisis térmicos de calorimetría diferencial de barrido y termogravimétrico (DSC y TGA, respectivamente, conocidos así por sus siglas en inglés) fueron realizados en un módulo de DSC-7 Perkin Elmer y un módulo de TGA DuPont 2100.

A los homopolímeros de PET y PEN se les realizó el estudio de TGA y DSC a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min., en atmósfera abierta (aire) e inerte (nitrógeno), con el objetivo de conocer su estabilidad térmica en ambas atmósferas y las transiciones que los materiales presentan en estas condiciones.

A las muestras que se obtuvieron de los procesos de extrusión, inyección y de la combinación extrusión-inyección (a 270 y 290 °C para cada uno), se les realizó el estudio de DSC a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. en atmósfera de nitrógeno para determinar las regiones de transición, tales como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ), así como también los calores de cristalización y de fundido.

### **2.3.4 PRUEBAS MECANICAS**

Para evaluar las propiedades mecánicas de los materiales obtenidos de los procesos de extrusión, inyección y de la combinación extrusión-inyección, a las diferentes temperaturas, se utilizó una máquina Instron modelo 1125. El sistema, además de contar con un equipo de transmisión que permite mover el cabezal a una velocidad constante, tiene un software que controla las pruebas de tensión, compresión y flexión.

Las muestras obtenidas por el proceso de inyección a 290 °C resultaron altamente quebradizas, por lo tanto no se realizaron pruebas mecánicas en este caso. Las pruebas de tensión se basan en las normas ASTM 1708 y 638-91.<sup>76,78</sup>

### **2.3.5 RAYOS X**

Para la difracción de rayos X se usó un difractómetro Siemens, con irradiación Cu- $k_{\alpha}$  de 1.540Å

El objetivo de este estudio fue la determinación del porcentaje de cristalinidad que presenta la muestra después de cada etapa de procesamiento.

Las muestras a las cuales se les realizó este estudio fueron las mismas que aquellas que se caracterizaron por RMN<sup>1</sup>-H.

CAPITULO 3.  
ANÁLISIS DE  
RESULTADOS Y  
DISCUSIÓN

### **3. ANALISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

#### **3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS MATERIAS PRIMAS**

Cuando se lleva a cabo una mezcla de homopolímeros, en la mayoría de los casos el polímero que tiene propiedades fisicoquímicas superiores ejerce una acción que mejora las propiedades del otro homopolímero con propiedades inferiores, de esta forma se puede obtener un material con propiedades cercanas a las del polímero con propiedades superiores.

*Por lo tanto, es importante conocer las características de los homopolímeros PET y PEN, ya que a partir de éstas se correlacionarán los resultados obtenidos de la mezcla.*

Para este trabajo se consideró importante la caracterización térmica y mecánica así como la determinación de la viscosidad intrínseca. Con esta última se calculó el peso molecular de los homopolímeros empleados.

##### **3.1.1 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA**

*Con el objetivo de conocer las temperaturas de transición vítrea y de fusión de los homopolímeros utilizados en las mezclas se realizaron estudios térmicos de DSC, en un intervalo de temperaturas de 0 a 300°C, a una velocidad de calentamiento de 20°C/min, en atmósfera de nitrógeno.*

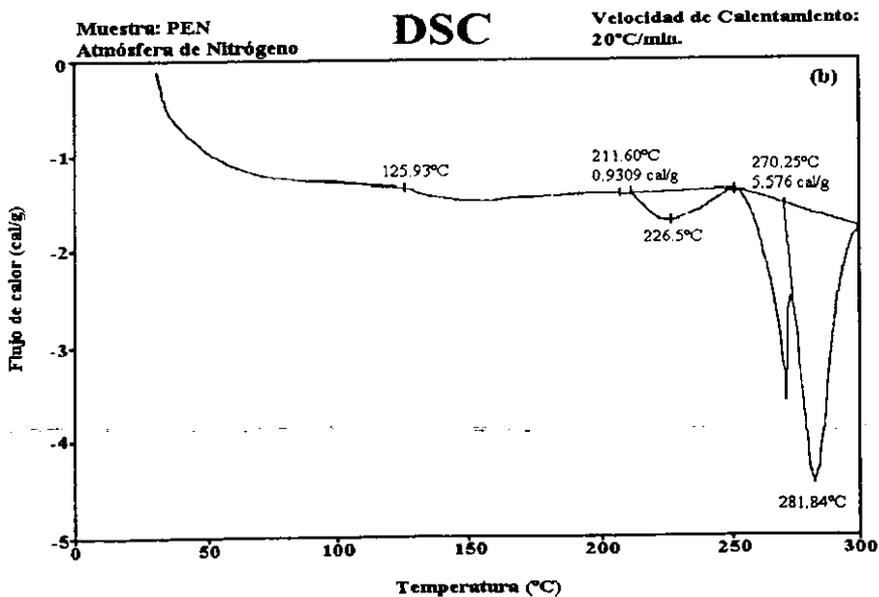
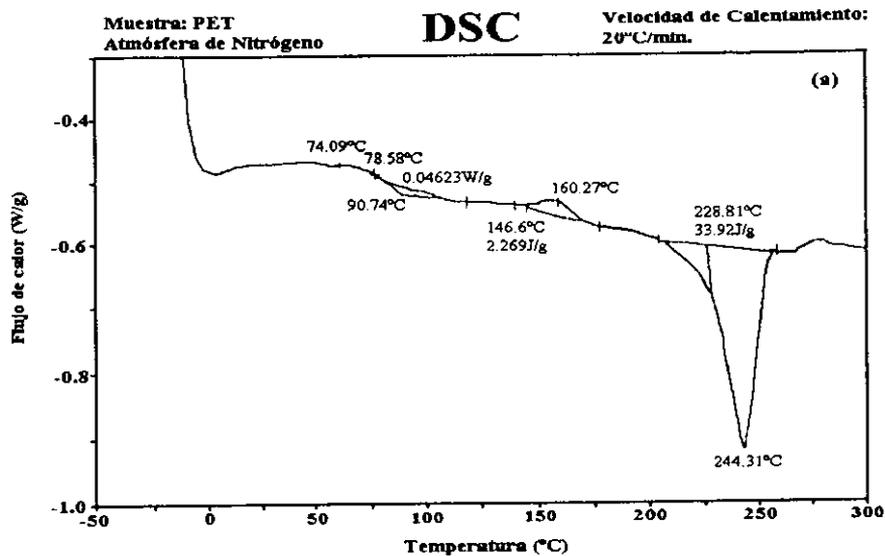


Fig. 3.1. DSC del (a) PET y (b) PEN (20°C/min y atmósfera de N<sub>2</sub>).

En el termograma de DSC del PET (figura 3.1a) se observa la temperatura de transición vítrea a los 74°C seguida por una pequeña exoterma de cristalización a 160.3°C y una energía de 2.3 J/g. Después de esta exoterma se encuentra una endoterma que corresponde a la fusión de los cristales cuya energía es de 33.9 J/g a una temperatura de 244.3°C. La diferencia en la energía de fusión y la de cristalización da evidencia de que el material ya contiene cierto nivel de cristalinidad inicial que corresponde al 26 % (ver cálculo más adelante).

Para el caso del PEN (figura 3.1b) se tiene que la temperatura de transición vítrea es de 125°C, aproximadamente 50°C más alta que en el caso del PET, debido a sus características moleculares. A diferencia del PET, el PEN no presenta exotermas de cristalización, pero presenta dos endotermas de fusión, las cuales corresponden a la fusión de dos tipos de cristales comúnmente llamados  $\alpha$  y  $\beta$ . De acuerdo con los estudios de Buchner et al.<sup>79</sup>, la forma cristalina  $\alpha$  se produce a temperaturas mayores de 200°C y menores de 250°C, mientras que la forma  $\beta$  se produce a 280°C aproximadamente. Estas endotermas se presentan a una temperatura de 227°C y 281°C, respectivamente. Es importante resaltar que dado que la endoterma de fusión correspondiente al cristal  $\beta$  (5.576 cal/g) es mayor que la correspondiente a la del cristal  $\alpha$  (0.9309 cal/g), se puede decir que el cristal  $\beta$  es el que se encuentra en mayor proporción.

Los resultados observados de la figura 3.1 se resumen en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Resultados de los análisis térmicos de los homopolímeros PET y PEN.

| Homopolímero       | PET  | PEN     |
|--------------------|------|---------|
| $T_g$ (°C)         | 74   | 125     |
| $T_c$ (°C)         | 160  | --      |
| $\Delta H_c$ (J/g) | 2.3  | 0       |
| $T_m$ (°C)         | 244  | 226-281 |
| $\Delta H_m$ (J/g) | 34   | 27.5    |
| % cristalización   | 26.4 | 24.7    |

La cristalinidad se obtuvo a través de las diferencias de entalpías de fusión y cristalización por medio de la siguiente ecuación<sup>80</sup>:

$$\chi = \frac{\Delta H^{\text{exp}}}{\Delta H^{\circ}} \quad (3.1)$$

donde:

$$\Delta H^{\text{exp}} = \Delta H_f - \Delta H_c \quad (3.2)$$

$\Delta H_f$  es la entalpía de fusión,  $\Delta H_c$  la entalpía de cristalización y  $\Delta H^{\circ}$  es el calor de fusión del homopolímero obtenido teóricamente, considerando la formación completa del cristal<sup>81,82</sup>. El  $\Delta H^{\circ}_{\text{PET}} = 120 \text{ J/g}$  y  $\Delta H^{\circ}_{\text{PEN}} = 103 \pm 8.3 \text{ J/g}$ .

Con el propósito de conocer la temperatura de descomposición de los polímeros PET y PEN se llevaron a cabo análisis de termogravimetría (TGA) a

una velocidad de calentamiento de 20°C/min, en atmósfera de nitrógeno y en un intervalo de temperatura de 30-600°C (ver fig. 3.2)

En la figura 3.2 se observa que la temperatura inicial de descomposición del PEN para una pérdida del 10% en peso de la muestra se da en un intervalo de temperatura de 400°C a 441°C y en el PET para la misma pérdida de peso la temperatura es aproximadamente de 375°C a 433°C.

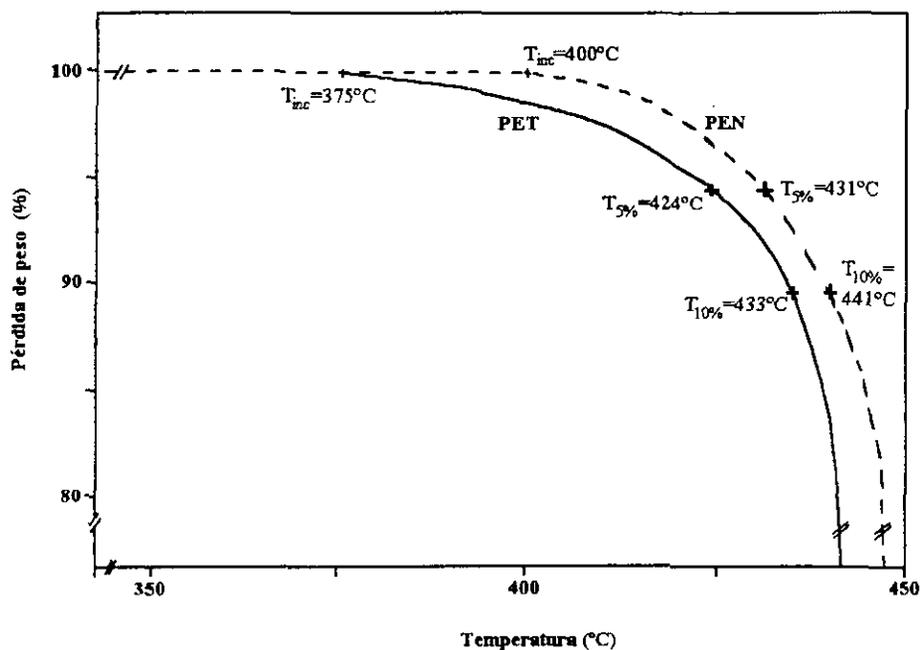
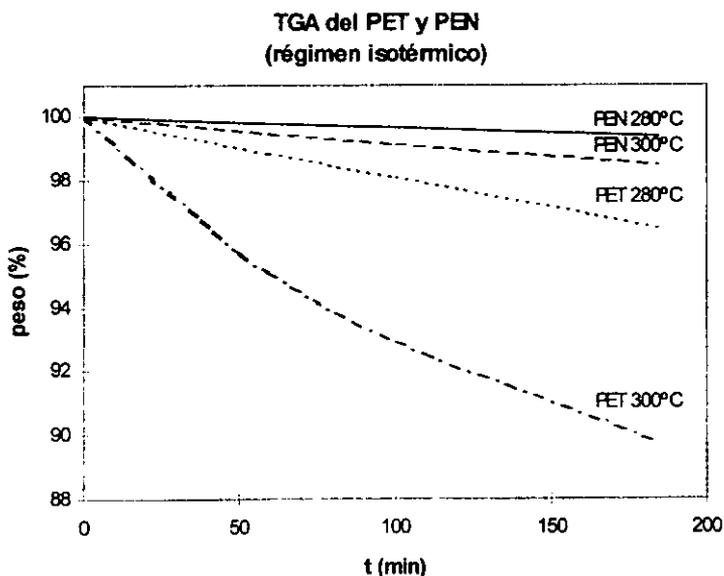


Fig. 3.2. Análisis termogravimétrico (TGA) de los homopolímeros de PET y PEN obtenidas a una velocidad de calentamiento de 20°C y atmósfera de nitrógeno.

Sin embargo, dado que las condiciones de proceso para la obtención de las mezclas PET/PEN son principalmente atmósfera de aire y un perfil de temperaturas que es aproximadamente constante, se consideró importante conocer la estabilidad de estos homopolímeros en estas condiciones o lo más próximas posibles. Los estudios que se llevaron a cabo fueron de estabilidad térmica a régimen isotérmico en función del tiempo, en atmósfera de aire (ver figura 3.3). El régimen isotérmico se alcanzó después de 5 min.



**Fig. 3.3. Pérdida de peso de los homopolímeros PET y PEN, en atmósfera de aire.**

En esta figura se observa que el PEN tiene mayor estabilidad térmica que el PET debido a su estructura molecular. También se puede apreciar que el incremento de temperatura favorece la degradación, ya que para ambos

polimeros la degradación aumenta con la temperatura. Cuando el PET y el PEN son expuestos durante 180 min. a 280°C, estos pierden 3.5 % y 0.6 % de peso, respectivamente. Sin embargo, cuando son expuestos a 300°C, el PET pierde 10% de peso, mientras que el PEN solo el 1%. En el caso del PEN esta pérdida de peso se puede considerar como pérdida de humedad<sup>^</sup> y no precisamente a la degradación del homopolímero. Caso contrario al PEN es el PET, ya que este polímero presenta una mayor pérdida de peso y, por lo tanto, no se puede atribuir sólo al contenido de agua. Villain et al., reportan el mismo comportamiento<sup>62</sup>; sin embargo, la pérdida del 10% de PET se alcanza cuando este polímero es expuesto a 290°C durante 30 min. La diferencia de los resultados obtenidos en este trabajo con los de Villain et al.<sup>62</sup> pueden deberse principalmente a la diferencia de las características de los materiales utilizados, tales como el peso molecular, concentración de catalizadores residuales y a la humedad contenida en el material, entre otras. Ya que este autor no reporta las características de los materiales que utilizó, sin embargo, se cree que al menos una es diferente.

Por lo tanto, de los estudios de DSC y TGA se puede concluir que debido al contenido de cristalinidad de los polimeros PET y PEN, y a que la temperatura mínima de procesamiento para que se fundan los cristales de PET es 250°C y 280°C para el PEN, entonces debe considerarse una temperatura mínima de 280°C para el procesamiento de la mezcla.

La atmósfera de procesamiento es importante. En atmósfera de aire el PEN es más estable que el PET, ya que este último sufre una degradación, por lo que se espera que en las mezclas PET/PEN la mayor degradación sea por el PET.

---

<sup>^</sup> Los homopolímeros PET y PEN no se secaron para este análisis.

### 3.1.2 DETERMINACIÓN DEL PESO MOLECULAR DE LOS POLÍMEROS PET Y PEN.

La medición del peso molecular de los polímeros precursores de las mezclas, es importante ya que por medio de éste se puede determinar si el material sufre algún tipo de degradación durante el proceso.

Para la determinación de peso molecular se utilizó el método de viscosidad intrínseca de soluciones poliméricas diluidas por medio de la ecuación propuesta por Billmeyer<sup>77</sup> (ecuaciones 2.1 y 2.2 del capítulo 2)

Las constantes de Mark-Houwink reportadas en la literatura<sup>12,83</sup> para el PET y el PEN cuyo solvente es una mezcla de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano 60/40 % peso a 30°C son:

Para el PET

$$[\eta] = 7.61 * 10^{-4} M_n^{0.67} \quad (3.3)$$

Para el PEN

$$[\eta] = 3.307 * 10^{-3} M_n^{0.523} \quad (3.4)$$

donde

$[\eta]$  = viscosidad intrínseca

$M_n$  = Peso molecular número promedio

A partir de estas ecuaciones fue posible la obtención del peso molecular número promedio. Los resultados se pueden ver en la tabla 3.2.

**Tabla 3.2. Peso molecular de los polímeros PET y PEN obtenidos por medio de la viscosidad intrínseca.**

|                              | PET    | PEN    |
|------------------------------|--------|--------|
| Viscosidad intrínseca (dl/g) | 0.7946 | 0.5106 |
| $M_n$ (g/mol)                | 32,162 | 24,538 |

En la mayoría de los trabajos se reportan los valores iniciales de peso molecular de PET y PEN (ver tabla 3.3); sin embargo, no se reportan los valores del peso molecular de los polímeros después de que éstos han sido sometidos a algún tipo de procesamiento. Esto es importante ya que las propiedades mecánicas dependen fuertemente del peso molecular.

**Tabla 3.3 Peso molecular y viscosidad intrínseca del PET y PEN reportadas en la literatura cuando se trabajó con mezclas.**

| $M_n$ (g/mol) |       | Viscosidad intrínseca (dl/g) |       | Autor                        |
|---------------|-------|------------------------------|-------|------------------------------|
| PET           | PEN   | PET                          | PEN   |                              |
| 26970         | 30990 | 0.771                        | 0.611 | Stewart et al. <sup>1</sup>  |
| 26400         | 22600 | -----                        | ----- | Ihm et al. <sup>21</sup>     |
| 15300         | 17500 | -----                        | ----- | Aoki et al. <sup>20</sup>    |
| 26000         | ----- | -----                        | 0.77  | Okamoto et al. <sup>39</sup> |
| -----         | ----- | 0.60                         | 0.89  | Wu et al. <sup>6</sup>       |
| -----         | ----- | 0.59                         | 0.65  | Kit et al. <sup>42</sup>     |
| -----         | ----- | 0.64                         | 0.59  | Rwei et al. <sup>50</sup>    |
| -----         | ----- | 0.85                         | 0.65  | Kyotani et al. <sup>24</sup> |
| -----         | ----- | 0.62                         | 0.80  | Jun et al. <sup>17</sup>     |

Es importante mencionar que el peso molecular sólo es posible obtenerlo en los dos homopolímeros, ya que las constantes de Mark-Houwink del copolímero PET-PEN no se encuentran reportadas. Por lo tanto, en el caso de mezclas sólo se reportaran los valores de viscosidad intrínseca.

### 3.1.3 PROPIEDADES MECÁNICAS DE TENSIÓN

Las pruebas de tensión se llevaron a cabo bajo la norma ASTM D-638-91<sup>78</sup> con probetas de PET y PEN previamente moldeadas, a 270°C y 300°C respectivamente, con tiempo de procesamiento de 6 min. Los resultados se resumen en la tabla 3.4.

**Tabla 3.4. Propiedades mecánicas de tensión de los homopolímeros PET y PEN.**

| Polímero | Esfuerzo máximo a la tensión (MPa) | Deformación a la ruptura (mm/mm) | Modulo de Young (MPa) |
|----------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| PET      | 53.75                              | 4.79                             | 1036                  |
| PEN      | 73.48                              | 0.32                             | 1159                  |

Aquí se puede observar que existe una diferencia en las propiedades mecánicas, siendo mayor el esfuerzo máximo a la tensión y el modulo de Young para el PEN. Sin embargo, la deformación al rompimiento fue mayor para el PET, esto se debe a que la estructura molecular del PEN es más rígida.

**Tabla 3.5 Propiedades mecánicas reportadas en la literatura.**

| Propiedad                   | PET    | PEN    | Autor                        |
|-----------------------------|--------|--------|------------------------------|
| Esfuerzo a la tensión (MPa) | 56     | 76     | R. Po' et al. <sup>2</sup>   |
| Módulo de Young (MPa)       | 2400   | 2500   |                              |
| Cristalinidad               | Amorfo | Amorfo |                              |
| Esfuerzo a la tensión (MPa) | -----  | -----  | Kyotani et al. <sup>24</sup> |
| Módulo de Young (MPa)       | 1910   | 2130   |                              |
| Cristalinidad               | Amorfo | Amorfo |                              |

Del número de artículos consultados en esta investigación, son escasos los que realizaron la caracterización mecánica, ya que la mayoría se enfoca a la caracterización térmica. En la tabla 3.5 se muestran los valores del módulo de Young y esfuerzo a la tensión reportados por algunos investigadores. La diferencia en el módulo de Young puede deberse a la diferencia en los pesos moleculares, y no a la cristalinidad de los materiales ya que, en todos los casos, estos son amorfos. Aunque el material utilizado en este trabajo presentó una cristalinidad inicial de 26% para el PET y 24% para el PEN, ésta se pierde durante el procesamiento, obteniéndose al final materiales amorfos<sup>63</sup>. Es importante hacer mención que la amorficidad se midió por medio de difracción de rayos X, en todos los casos.

### 3.2 ESTUDIO DE LA MISCIBILIDAD DE LAS MEZCLAS OBTENIDAS

La miscibilidad de una mezcla binaria se puede determinar por medio del valor de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Si la mezcla presenta un sólo valor de  $T_g$ , intermedio al valor de la  $T_g$  de los componentes que la forman, se concluye que está formada por dos componentes miscibles. Sin embargo, cuando una mezcla binaria es inmiscible, presenta dos valores de  $T_g$  debido a la presencia de diferentes fases y cada valor corresponde al de los componentes individuales.<sup>72</sup>

La determinación de la  $T_g$  de las mezclas PET/PEN se llevó a cabo por DSC a una velocidad de 20°C/min, en atmósfera de nitrógeno, y en un intervalo de temperaturas de 0-300°C. Como se vio en la sección 3.1, las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros PET y PEN son de 74°C y 125°C respectivamente.

En las figuras 3.4 y 3.5 se puede observar que las mezclas PET/PEN 50/50 en mol procesadas por extrusión a 270°C o 290°C presentan dos valores de  $T_g$ , por lo que se concluye que ambas son inmiscibles. Por el contrario, las muestras realizadas por inyección, o por medio del doble procesamiento (extrusión-inyección), ya sean a 270°C o 290°C son miscibles de acuerdo a las consideraciones hechas anteriormente, ya que muestran una sola  $T_g$ .

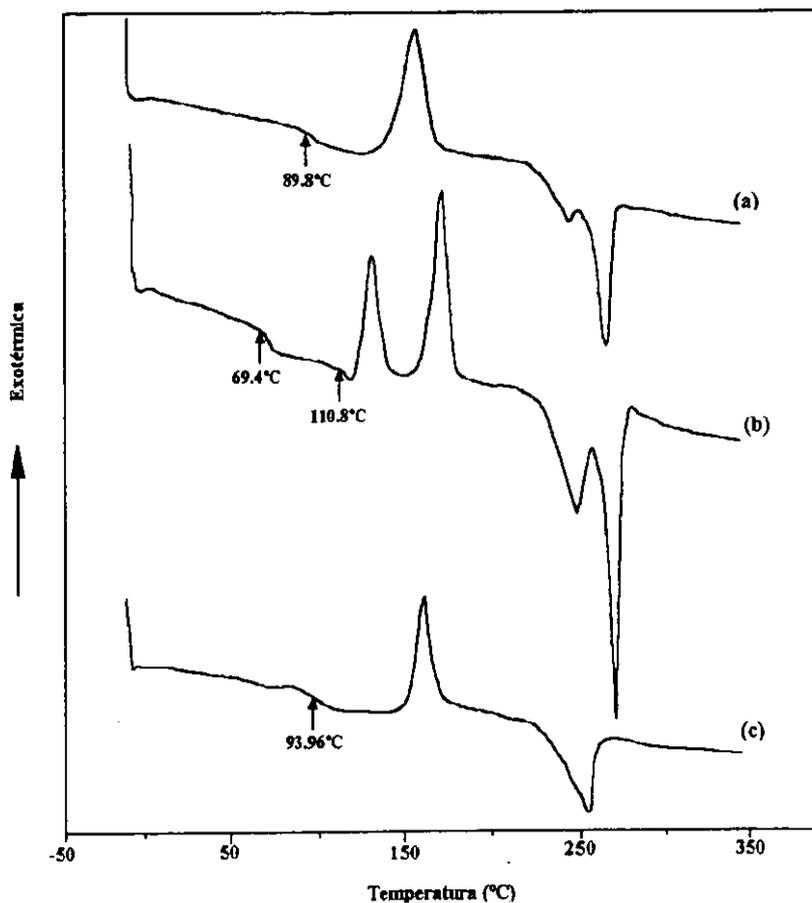
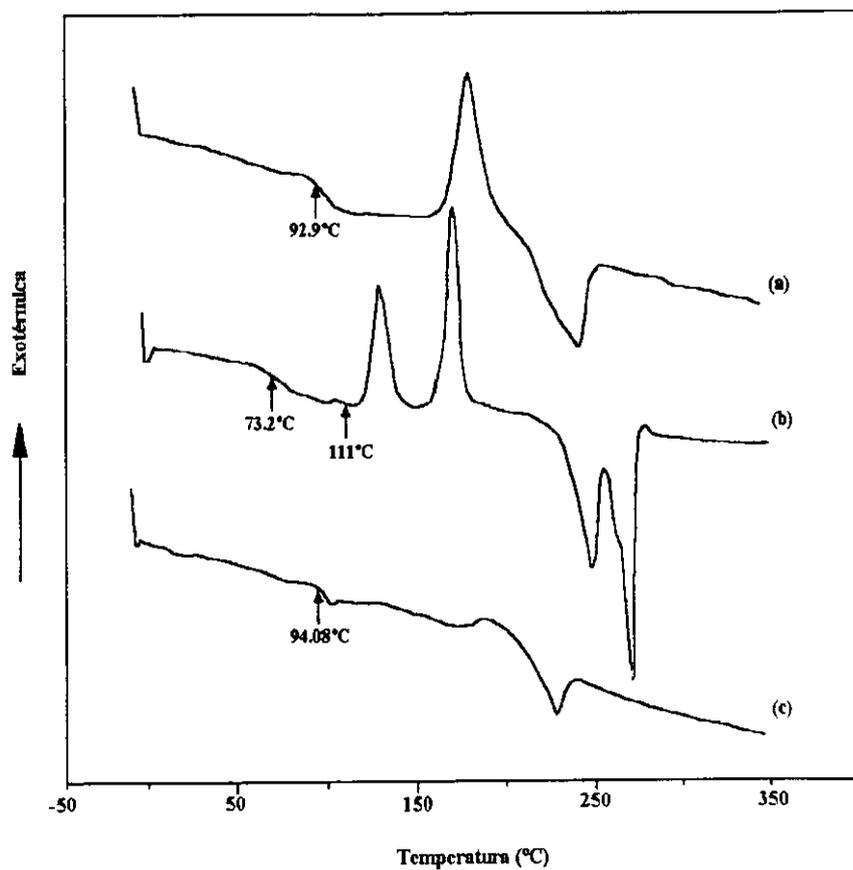


Fig. 3.4 Mezclas PET/PEN 50/50 en mol obtenidas por (a) Inyección a 270°C (b) Extrusión a 270°C (c) Doble Procesamiento a 270°C (DSC, 5°C/min y atmósfera de N<sub>2</sub>).



**Fig. 3.5 Mezclas PET/PEN 50/50 en mol obtenidas por (a) inyección a 290°C (b) Extrusión a 290°C (c) Doble Procesamiento a 290°C (DSC, 5°C/min y atmósfera de N<sub>2</sub>).**

En la figura 3.4 se muestra el gráfico de DSC de los procesos a 270°C. Se observa que las mezclas miscibles presentan una sola temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Para las mezclas procesadas por inyección y doble procesamiento a 270°C, sus respectivas temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) son 89.9°C y 94°C. Cuando la temperatura del proceso es de 290°C (figura 3.5) la  $T_g$  es de 93°C para la inyección y de 94°C para el doble procesamiento, con lo cual se le puede considerar una mezcla compatibilizada en la fase amorfa. Cada una de estas mezclas presenta un valor de temperatura de fusión y *crystalización correspondiente a una sola endoterma y exoterma.*

Las mezclas extrudidas a 270°C y 290°C presentan dos valores de  $T_g$  y se encuentran alrededor de 70°C y 111°C. También presentan dos exotermas de *crystalización* y dos endotermas de fusión (ver tabla 3.6), que se deben a la presencia de los diferentes tipos de cristal tanto del PET como del PEN, estando estos en fases separadas. Además, también muestra que la energía para formar los cristales es aproximadamente la misma energía para fundirlos.

Las muestras de inyección y doble procesamiento presentan un sólo valor de  $T_g$ , lo que indica que son miscibles. También presentan una sola exoterma de *crystalización*, y una exoterma de fusión debido a la *cocrystalización* (formación de un cristal a partir de dos o más cristales) de los materiales. Y al igual que en el caso de la extrusión, la energía para formar este nuevo cristal es aproximadamente la misma que se requiere para fundirlo.

No obstante, la suma de los valores de energías de *crystalización* de la muestra extrudida a 270°C (2.16 cal/g + 3.09 cal/g = 5 cal/g) es aproximadamente igual a la energía de *crystalización* que presenta la muestra inyectada (5.23 cal/g) y la doblemente procesada (5.18 cal/g) a la misma temperatura. Este comportamiento no es el mismo para las mezclas procesadas a 290°C debido,

tal vez, al grado de miscibilidad que se ve favorecido con el aumento de la temperatura de proceso.<sup>21</sup>

Nuevamente, si se observa cómo varían las temperaturas de cristalización y fusión, se puede apreciar que en el caso de los procesos llevados a cabo a 270°C, estas temperaturas (de cristalización y fusión), en el caso de inyección y el doble procesamiento, se aproximan al valor promedio de las dos temperaturas obtenidas por extrusión. Sin embargo en el caso de los procesos a 290°C, la inyección y el doble procesamiento presentan valores de temperatura de fusión mayores y de cristalización menores que la de los valores promedios del proceso de extrusión. Al igual que en el caso anterior, este comportamiento se puede atribuir al grado de miscibilidad.<sup>50,84</sup>

Nuevamente, se atribuye al grado de miscibilidad la diferencia en los valores de las temperaturas de transición vítrea en todos los procesos, ya que se puede observar que el valor más alto corresponde a la mezcla obtenida del doble procesamiento a 290°C ( $T_g=94^\circ\text{C}$ ). No obstante, este valor no corresponde al de temperatura de transición vítrea obtenido de la ecuación de Fox ( $T_{gFox}=99.5^\circ\text{C}$ , ver ecuación 1.8).

**Tabla 3.6. Resultados obtenidos de los análisis de DSC para las mezclas PET/PEN 50/50 % en mol.**

| Muestra | $T_g$ (°C) |      | $\Delta H_c$<br>(cal/g) |      | $T_c$<br>(°C) |        | $\Delta H_f$<br>(cal/g) |      | $T_f$<br>(°C) |        |
|---------|------------|------|-------------------------|------|---------------|--------|-------------------------|------|---------------|--------|
|         | EXT270     | 69.4 | 110.8                   | 2.16 | 3.09          | 127.83 | 167.64                  | 2.85 | 3.85          | 246.24 |
| INY270  | 89.88      |      | 5.23                    |      | 155.16        |        | 5.51                    |      | 253.60        |        |
| EI270   | 93.96      |      | 5.18                    |      | 160.34        |        | 5.01                    |      | 253.23        |        |
| EXT290  | 73.28      | 111  | 2.57                    | 3.07 | 128.48        | 168.69 | 2.47                    | 3.52 | 245.95        | 268.04 |
| INY290  | 92.91      |      | 1.86                    |      | 176.41        |        | 1.19                    |      | 237.69        |        |
| EI290   | 94.08      |      | 1.33                    |      | 175.15        |        | 1.42                    |      | 225.25        |        |

EXT=proceso de extrusión, INY=proceso de inyección, EI=doble procesamiento(extrusión-inyección).

Se ha reportado que la miscibilidad del sistema PET/PEN se debe a la producción de copolímero que se forma por medio de una reacción de transesterificación que tiene lugar en el estado fundido (ver sección 1.4).<sup>1,2,16,21,39</sup>

Wu, Lee y Kenwright et al.<sup>6,16,46</sup>, han concluido que la miscibilidad del sistema PET/PEN se ve favorecida con el incremento en la reacción de transesterificación, la cual se ve reflejada en la producción del copolímero.

Sin embargo, Guo, et al.<sup>19</sup> reportaron que para el sistema politereftalato de etileno-co-poli(4-hidroxibenzoato)/poli-2,6-naftalato de etileno, la reacción de transesterificación no es una condición necesaria para que se lleve a cabo la miscibilidad del sistema, ya que es la miscibilidad la que favorece que se lleve a cabo la reacción de transesterificación.

La reacción de transesterificación o formación del copolímero se pueden calcular por medio de la técnica de resonancia magnética nuclear protónica, RMN-<sup>1</sup>H (ver sección 1.7.1), cuantificando las intensidades de las unidades etilénicas que da el espectro del PET, PEN y, en su caso, del copolímero y refiriendo estas intensidades a su composición molar.

A continuación se hace un análisis de los resultados obtenidos por esta técnica para comprobar la existencia de este copolímero.

### 3.3 CARACTERIZACION DE LAS MEZCLAS POR RMN-<sup>1</sup>H

En los últimos reportes de las mezclas PET/PEN (véase capítulo 1) se da evidencia de que al mezclar estos homopolímeros a ciertas condiciones de proceso (temperatura y tiempo) se lleva a cabo una reacción de intercambio (comúnmente llamada de transesterificación), produciendo un copolímero el cual origina la miscibilidad de esta mezcla. Sin embargo, como se vio en la sección anterior, Guo et al. reportaron que es la miscibilidad la que favorece la transesterificación, y no es estrictamente una consecuencia de la transesterificación<sup>19</sup>. La cuantificación de esta reacción o la producción del copolímero se ha llevado a cabo por la técnica de resonancia magnética nuclear protónica.<sup>1,5,6,12-15,85</sup>

Por esta razón, la caracterización de las mezclas estudiadas se llevó a cabo por medio de resonancia magnética nuclear protónica (RMN-<sup>1</sup>H), para cuantificar la reacción de transesterificación o la formación del copolímero el cual, como se vio anteriormente, puede ser la causa de la miscibilidad que presenta el sistema o viceversa (ver sección 3.2).

En el caso de las mezclas de poliésteres como PET y PEN, las señales en la región del espectro de RMN-<sup>1</sup>H con las cuales se puede evidenciar la presencia del PET, PEN y en su caso el copolímero, corresponden a la de las unidades etilénicas, ya que en la región de las unidades aromáticas existe una superposición de las señales de los grupos aromáticos del PET con la de los grupos aromáticos del PEN y, en su caso, con las del copolímero en cuestión, impidiendo diferenciar unas de otras.

En la sección 1.7.1 se muestra que las señales en la región del espectro para las unidades etilénicas del PET (TET) es 4.8-4.9 ppm, para las unidades

etilénicas del PEN (NEN) de 4.9-4.98 ppm y, en caso de que exista la formación del copolímero (TEN), éstas emitirán una señal en la región intermedia a estos polímeros, alrededor de 4.85-4.90 ppm. Los intervalos en las señales se debe a la resolución del equipo utilizado. La intensidad de estas señales se calcula evaluando las áreas bajo la curva, refiriendo estas señales a su composición molecular y con estos datos se puede calcular la formación del nuevo copolímero como es: la microestructura, el grado al azar y las longitudes de secuencia del PET y PEN.(ecuaciones 1.2-1.7).

En la figura 3.6, 3.7 y 3.9 se pueden observar los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de las muestras extrudidas, inyectadas y doblemente procesadas (extrudidas-inyectadas).

En estas figuras se puede observar que las mezclas procesadas por medio de la extrusión (fig. 3.6) no presentan la intensidad correspondiente a las unidades etilénicas del copolímero (TEN). Sin embargo, las muestras procesadas por inyección (fig. 3.7) y aquellas que se obtuvieron del doble procesamiento (fig. 3.9) sí la presentan. Por lo tanto, se puede decir que en las muestras extrudidas no hubo reacción de transesterificación sino únicamente un mezclado para obtener mezclas físicas. Los resultados obtenidos del análisis de resonancia magnética nuclear se resumen en la tabla 3.7.

Estos resultados concuerdan con los obtenidos de los análisis de DSC, ya que si se correlacionan ambos, se tiene que las muestras que no presentan miscibilidad tampoco presentan la formación del copolímero que corresponde a la intensidad de los etilenos (TEN) en el espectro de RMN-<sup>1</sup>H. Caso contrario son las muestras miscibles, que presentan un solo valor de T<sub>g</sub> y muestran la intensidad de las unidades etilénicas de dicho copolímero. Por lo tanto, se puede concluir que la miscibilidad del sistema PET/PEN esta vinculada con la presencia del copolímero, producto de la reacción de transesterificación de los

grupos hidroxílicos y carboxílicos<sup>46</sup>. Sin embargo, al igual que Guo et al.<sup>19</sup>, no podemos concluir si la miscibilidad es debida a la presencia del copolímero o si el copolímero es producto de la miscibilidad.

**Tabla 3.7 Resultados obtenidos de los espectros de RMN-<sup>1</sup>H de las mezclas procesadas por medio de la extrusión, inyección y extrusión-inyección.**

| Muestra               | EXT270 | EXT290 | INY270 | INY290 | EI270 | EI290 |
|-----------------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| TET(mol)              | 0.53   | 0.59   | 0.47   | 0.40   | 0.42  | 0.33  |
| NEN(mol)              | 0.47   | 0.41   | 0.44   | 0.42   | 0.43  | 0.27  |
| TEN(mol)              | 0      | 0      | 0.10   | 0.48   | 0.15  | 0.40  |
| % transesterificación | 0      | 0      | 9.61   | 18.03  | 15.5  | 39.68 |
| L <sub>PET</sub>      | →∞     | →∞     | 10.08  | 5.64   | 6.48  | 2.37  |
| L <sub>PEN</sub>      | →∞     | →∞     | 10.71  | 5.46   | 6.42  | 2.66  |
| B                     | 0      | 0      | 0.19   | 0.36   | 0.30  | 0.79  |

EXT=Proceso de extrusión, INY=Proceso de inyección, EI=Doble procesamiento (extrusión-inyección).

Kenwright et al.<sup>46</sup>, estudiaron la importancia de la concentración de los grupos terminales hidroxílicos en poliésteres, por medio de una reacción de transesterificación que llevaron a cabo a 300°C en un DSC, en atmósfera de nitrógeno por tiempos de 30 s hasta 30 min., y la manera en que estos afectan los niveles de transesterificación. Estos autores concluyeron que la concentración de los grupos terminales hidroxílicos es importante, ya que afecta directamente los niveles de transesterificación entre el PET y el PEN. Cuando la concentración inicial de estos grupos terminales es grande, se obtienen niveles de transesterificación altos. Sin embargo, los materiales que se utilizaron en este trabajo son los mismos que utilizó Coronado<sup>86</sup>, quien reportó que la concentración de los grupos terminales hidroxílicos (OH) y carboxílicos (COOH) de los polímeros PET y PEN es muy pequeña e imperceptible\*. Por lo que se

\* La determinación se realizó por medio de la técnica de espectroscopia de Infrarrojo, utilizando películas de 3-5µm de ambos poliésteres obtenidos por extrusión a 275°C, con un espectrómetro de infrarrojo FT-IR marca Nicolet Modelo 510P.

creo que estos grupos se generan durante el procesamiento, como consecuencia de las condiciones de operación y debido a la degradación que sufre el material.

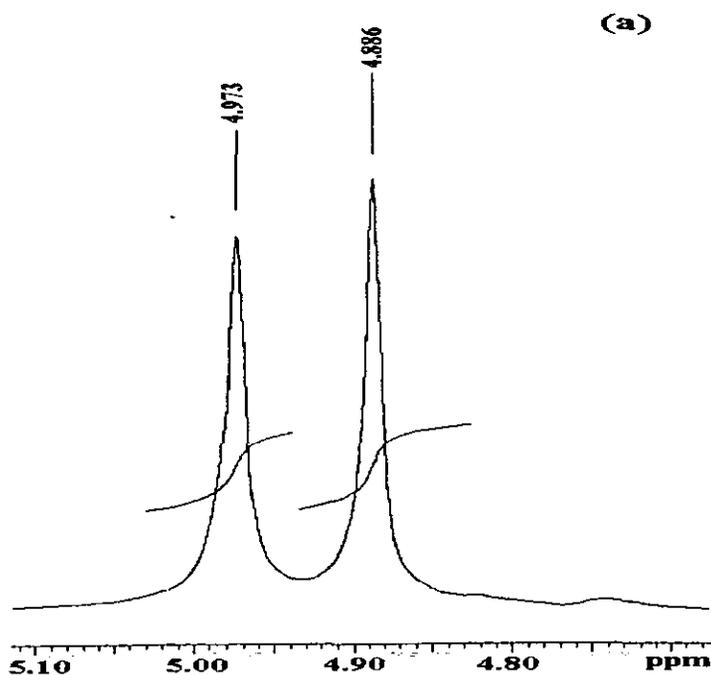
Por lo tanto, debido a que las condiciones de proceso (tiempo, temperatura y equipo) son diferentes para cada muestra obtenida, se puede decir que, de igual forma, la degradación de los materiales también es diferente en cada proceso y, por ende, la generación de estos grupos reactivos también, dando como resultado muestras con diferentes niveles de transesterificación. Se obtiene 0% para el proceso de extrusión ya sea a 270°C o 290°C, 9% y 18% para la inyección a 270°C y 290°C, y para el doble procesamiento (extrusión-inyección) a 270°C y 290°C, de 15% y 39%, respectivamente.

Al aumentar los niveles de transesterificación se incrementa el valor del parámetro llamado "grado al azar, B". Este parámetro proporciona información sobre la conformación final del polímero formado (TEN), ya que cuando se aproxima a la unidad se tiene una conformación aleatoria (al azar). Esta tendencia es congruente con los datos obtenidos de las longitudes de secuencia del PET y del PEN, ya que conforme se incrementa el grado al azar, estas longitudes de secuencia disminuyen y, por lo tanto, la aleatoriedad se ve favorecida.

A continuación se realiza un análisis de los resultados de RMN-<sup>1</sup>H y de miscibilidad en función del tipo de proceso, iniciando con el proceso de extrusión, seguido por el de inyección y finalizando con la combinación de procesos extrusión-inyección.

### 3.3.1 EXTRUSION

En la figura 3.6 se muestran los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de las mezclas obtenidas por extrusión a 270°C y 290°C, con un tiempo de residencia de 3 minutos cada una (ver tabla 2.4).



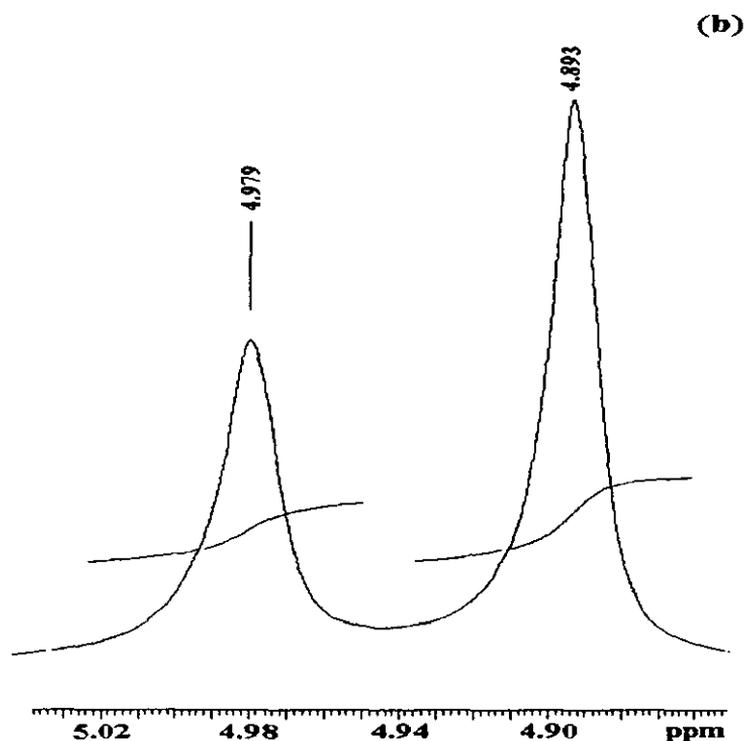


Fig. 3.6. Espectros de RMN-<sup>1</sup>H de las mezclas PET/PEN obtenidas por extrusión (tiempo de residencia 3 min.). Temperatura de proceso (a) 270°C y (b) 290°C.

En la tabla 3.8 se muestran los resultados de transesterificación y grado al azar de las muestras extrudidas a 270°C y 290°C, así como los resultados reportados por Stewart et al.<sup>1</sup> y Coronado<sup>86</sup>.

**Tabla 3.8 Resultados de transesterificación y grado al azar de las muestras 50/50 % mol del proceso de extrusión**

| Muestra                    | EXT270                | EXT290 | Stewart et al. <sup>15</sup> |      | Coronado <sup>84</sup>  |      |
|----------------------------|-----------------------|--------|------------------------------|------|-------------------------|------|
| Proceso                    | Extrusión Monohusillo |        | Extrusión Monohusillo        |      | Extrusión doble husillo |      |
| Temperatura (°C)           | 270                   | 290    | 305                          | 305  | 275                     | 290  |
| Tiempo de residencia (min) | 3                     | 3      | 3                            | 4.5  | NR                      | NR   |
| %Transesterificación       | 0                     | 0      | 18.6                         | 27.7 | 7                       | 14   |
| Grado al azar (B)          | 0                     | 0      | NR                           | NR   | 0.085                   | 0.20 |

NR: No Reportado.

En las mezclas de extrusión monohusillo a 270°C y 290°C se puede observar que la reacción no se lleva a cabo, o que los niveles de transesterificación son tan bajos que la resolución del equipo no permite que sean detectados, haciéndolos despreciables. En la figura 3.6 sólo se aprecian las intensidades de las unidades etilénicas del PET y PEN correspondientes a 4.8 y 4.9 ppm. Esto se debe probablemente a las condiciones de operación, así como al tipo de extrusor utilizado, ya que aunque Stewart et al.<sup>1</sup> sí reportan niveles de transesterificación para un proceso de extrusión con monohusillo, la temperatura de procesamiento es mayor y ésta tiene influencia en la reacción.

En el caso de los resultados de la mezcla procesada en un extrusor doble husillo reportada por Coronado<sup>86</sup> se supone que es el tiempo de residencia el que provoca que en este caso si se registren niveles de transesterificación. Aunque Coronado no reporta los tiempos de residencia, se cree que estos son mayores, pues la velocidad del husillo es de 32 rpm, y en el caso de las muestras extruídas a 270°C y 290°C fue de 60rpm.

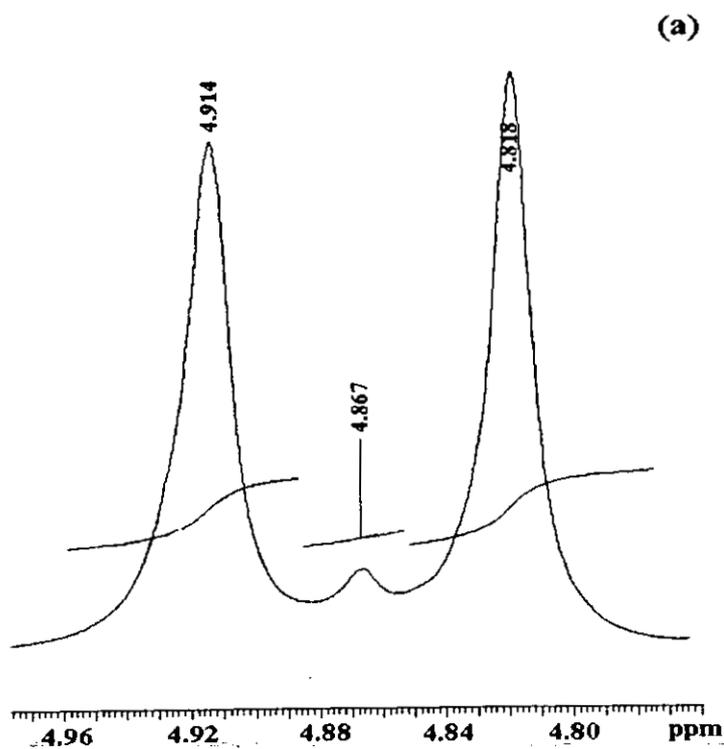
Es importante mencionar también que en el proceso de extrusión doble husillo, la interacción de los materiales que se mezclan es mayor que en el caso de la extrusión monohusillo, el cual básicamente funciona como un transportador de material fundido. Además, se puede decir que en el extrusor doble husillo, como hay un mejor mezclado, el material puede degradarse y originar grupos terminales OH y COOH. En el caso del extrusor monohusillo no hay reacción de transesterificación debido probablemente a que no hay grupos terminales suficientes, y a que el material no tiene un buen mezclado interno.

Respecto a los resultados reportados por Stewart et al.<sup>1</sup> se puede apreciar que, a pesar de que el proceso se llevó a cabo en un extrusor monohusillo, éste reporta niveles de transesterificación a 305°C, con tiempo de residencia 3 min ó 5 min. Estos autores concluyeron que las variables tiempo y temperatura son las que controlan los niveles de transesterificación y por lo tanto cualquier diferencia entre los niveles de transesterificación reportados por Stewart et al.<sup>1</sup> y los de las muestras extrudidas a 270°C y 290°C en este trabajo, se atribuyen a la diferencia que existen entre estas variables.

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

### 3.3.2 MOLDEO POR INYECCIÓN

En inyección se procesaron muestras a 270°C y 290°C con tiempo de residencia de 6 min (ver tabla 2.5).



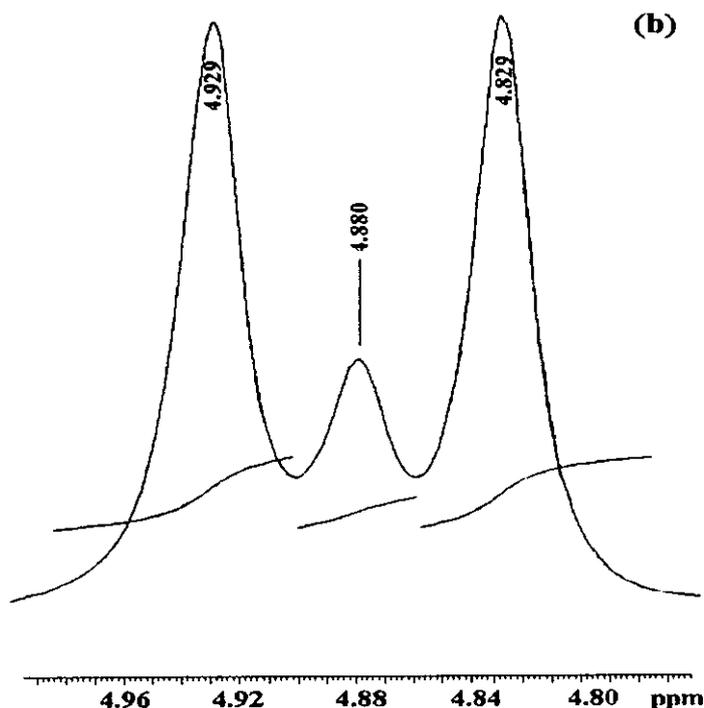


Fig. 3.7. Espectros de RMN-<sup>1</sup>H de las mezclas PET/PEN obtenidas por inyección (tiempo de proceso 6 min.). Temperatura de proceso (a) 270°C y (b) 290°C.

En la figura 3.7 se puede observar que los espectros de RMN-<sup>1</sup>H obtenidos de las muestras inyectadas presentan una nueva intensidad, localizada en medio de las intensidades del PET y PEN (4.8 y 4.9 ppm). Esta intensidad se presenta en el intervalo de 4.86 ppm a 4.88 ppm que, de acuerdo con la literatura,<sup>16,21</sup> corresponde a la intensidad de las unidades etilénicas del copolímero formado a partir de los componentes iniciales, PET y PEN.

Los resultados del porcentaje de transesterificación y microestructura (el grado al azar (B), la longitud de secuencias del PET y PEN ( $L_{PET}$ ,  $L_{PEN}$

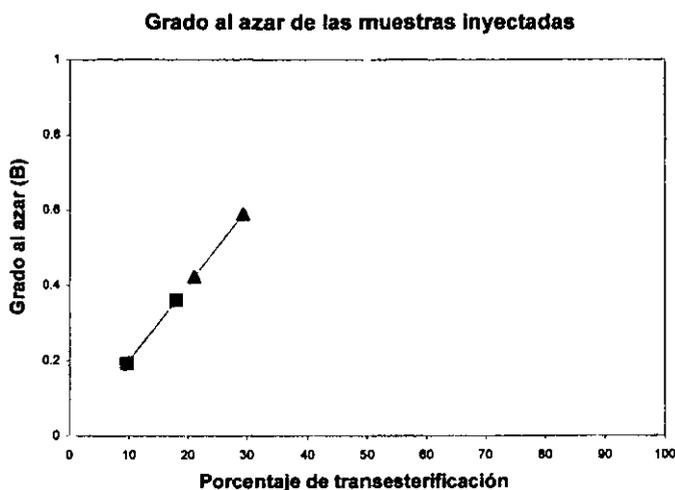
respectivamente)) determinados por medio de la técnica de RMN-<sup>1</sup>H se encuentran resumidos en la tabla 3.9, donde también se incluyen los resultados de Gómez<sup>63</sup>. La tesis de A. L. Gómez<sup>63</sup> es el único reporte que se encontró sobre mezclas PET/PEN procesadas por medio de inyección.

**Tabla 3.9 Resultados de transesterificación, grado al azar y longitud de secuencias de PET y PEN para las muestras procesadas en inyección.**

| Muestra                    | INY 270            | INY 290   | A. L. Gómez <sup>63</sup> |       |
|----------------------------|--------------------|-----------|---------------------------|-------|
| Concentración PET/PEN      | 50/50 mol          | 50/50 mol | 56/44 mol                 |       |
| Proceso                    | Inyección Reactiva |           |                           |       |
| Temperatura (°C)           | 270                | 290       | 300                       | 300   |
| Tiempo de residencia (min) | 6                  | 6         | 6                         | 18    |
| % transesterificación      | 9.62               | 18        | 21.02                     | 29.34 |
| B                          | 0.1924             | 0.3606    | 0.423                     | 0.59  |
| L <sub>PET</sub>           | 10.08              | 5.64      | 4.43                      | 3.02  |
| L <sub>PEN</sub>           | 10.71              | 5.46      | 5.08                      | 3.80  |

En la tabla anterior se puede apreciar cómo, a diferencia del proceso por extrusión (ver tabla 3.8), las mezclas procesadas por inyección sí presentan niveles de transesterificación. Los niveles de reacción van desde el 9% a 18% para los procesos de inyección a 270°C y 290°C, respectivamente, con un tiempo de residencia de 6 min.

También se observa que la conformación al azar (cuando B=2 se tiene una conformación alternada, cuando B=1 la conformación es aleatoria, y cuando B=0 la conformación es en bloque) se ve favorecida con el incremento en los niveles de transesterificación. Es por esta razón que las longitudes de secuencia promedio del PET y PEN disminuyen.



**Fig. 3.8 Grado al azar de las mezclas PET/PEN para las muestras inyectadas a diferentes condiciones de proceso, (ver datos en la tabla 4.7).**

En la figura 3.8 se observa que cuando se grafica el grado al azar obtenido en el proceso de inyección, en función del porcentaje de transesterificación, esto independientemente de las condiciones de proceso (temperatura y tiempo), se obtiene una línea recta. Cuando se extrapola la línea se obtiene que la conformación totalmente al azar ( $B=1$ ) se alcanza cuando el nivel de transesterificación es de 50% aproximadamente. A valores superiores de transesterificación se favorece la conformación alternada ( $B=2$ ). No obstante, este comportamiento es específico para este tipo de proceso y para estas materias primas.

En la tabla 3.9 se puede apreciar que Gómez<sup>63</sup> hace una variación del tiempo de procesamiento de 6 a 18 min, en cual el nivel de transesterificación se incrementa de 21% a 29.3%. Este autor concluyó que el tiempo de proceso es un parámetro importante que controla el nivel de transesterificación. En el presente trabajo se varió la temperatura en la preparación de las muestras, y el tiempo de proceso se mantuvo constante (6 min). La variación del porcentaje de transesterificación fue de 9% a 18% cuando la temperatura de proceso varió de 270°C y 290°C, respectivamente. Por lo tanto, se corrobora nuevamente que además del tiempo (conclusión de Gómez<sup>63</sup>), la temperatura es otra variable que influye en el nivel de transesterificación en la mezcla.

Estos resultados están acordes con la conclusión de Stewart et al.<sup>1</sup> quienes dicen que estas variables (tiempo y temperatura) son las que controlan principalmente el nivel de transesterificación. No obstante, el tipo de proceso es otra variable importante que puede influir en los niveles de transesterificación obtenidos de estas mezclas, ya que tanto en extrusión como en inyección, las condiciones de operación internas son diferentes. Las principales son respecto al perfil de temperatura, la velocidad de rotación del husillo y el esfuerzo.

Por lo tanto, si se desean tener mezclas con un nivel de transesterificación mayor al obtenido con las condiciones dadas; tanto en extrusión como en inyección (ver secciones 2.2.1 y 2.2.2), es necesario modificar el tiempo de residencia, o la temperatura de los procesos. Sin embargo al modificar cualquiera de estas dos variables en el proceso de extrusión e inyección para obtener mayores por cientos de transesterificación se obtuvo un material totalmente degradado. En el caso de extrusión, el material estaba muy fluidizado y en inyección muy quebradizo, impidiendo en ambos casos su manipulación.

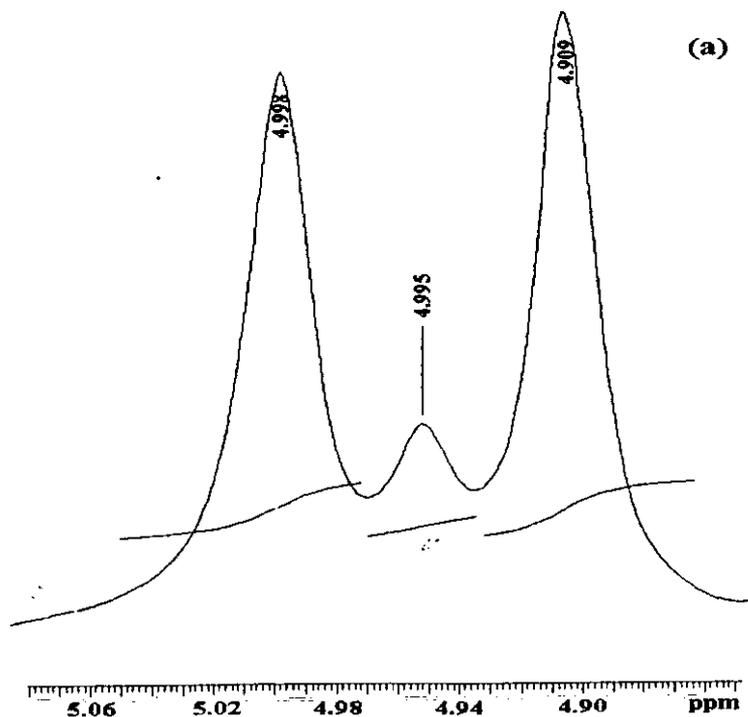
Debido a lo anterior, se optó por la preparación de las mezclas por medio de una combinación de ambos procesos (extrusión a 270°C e inyección a 270°C y 290°C) para incrementar el tiempo de proceso el cual, según las conclusiones planteadas anteriormente, debe incrementar los niveles de transesterificación en la mezcla. Los resultados de esta combinación de procesos se analizan a continuación.

### **3.3.3 DOBLE PROCESAMIENTO (EXTRUSION-INYECCION)**

Debido a que uno de los objetivos de este trabajo fue obtener mezclas con mayores niveles de transesterificación, y a los problemas que se obtuvieron al incrementar cualquiera de las variables (temperatura y tiempo de proceso) en los procesos en extrusión e inyección por separado. Se decidió preparar las mezclas por medio de un doble procesamiento, con el fin de incrementar principalmente el tiempo de proceso de la mezcla.

La preparación de las mezclas por medio del doble procesamiento fue realizada en dos etapas: La primera etapa consistió en mezclar los polimeros por medio de extrusión a una temperatura de 270°C, con un tiempo de residencia de 3 min. (a esta temperatura la mezcla no presentó niveles de transesterificación). En una segunda etapa, el material obtenido de la primera se sometió a un proceso de inyección con tiempo de residencia de 6 min., a dos diferentes temperaturas, 270°C y 290°C (a estas temperaturas, este proceso sí presentó niveles de transesterificación, ver sección 3.3.2). Por lo tanto, el tiempo total de procesamiento de estas mezclas fue de 9min (3min de extrusión y 6min de inyección).

Los espectros de RMN- $^1\text{H}$  de estas muestras se presentan en la figura 3.9. En estos se puede observar la señal que corresponde a las unidades etilénicas del copolímero PET-PEN. Esta señal es mayor cuando la segunda etapa (inyección) se lleva a cabo a temperaturas de  $290^\circ\text{C}$ , lo que indica un incremento en la reacción de transesterificación.



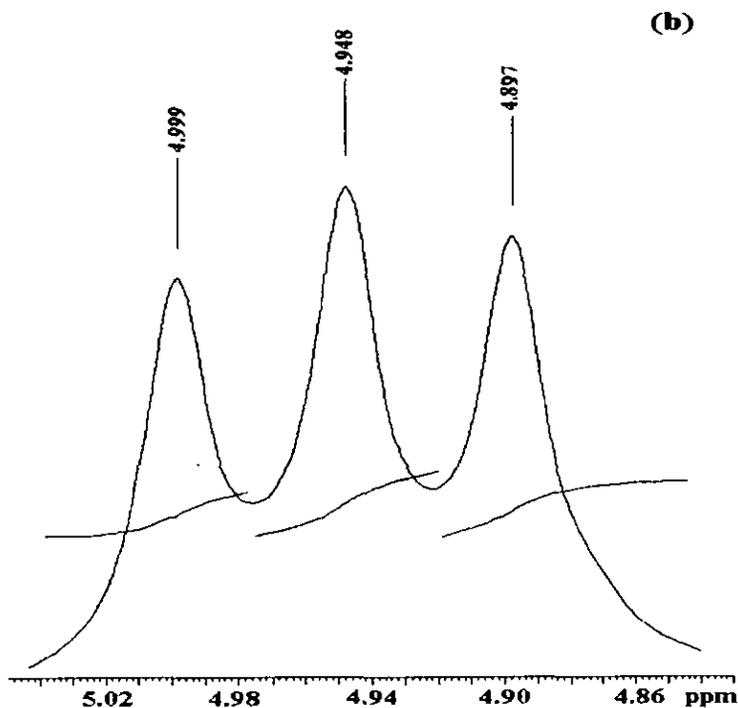


Fig. 3.9. Espectros de RMN- $^1\text{H}$  de las mezclas PET/PEN obtenidas por medio del doble procesamiento (extrusión-inyección). Temperatura de proceso (a) 270°C y (b) 290°C.

Los resultados de RMN- $^1\text{H}$ , tales como el nivel de transesterificación, grado al azar y las longitudes de secuencia del PET y PEN, para las muestras doblemente procesadas, se encuentran resumidos en la tabla 3.10.

Tabla 3.10. Resultados de RMN<sup>1</sup>-H para las mezclas PET/PEN 50/50 %mol obtenidas por el doble procesamiento.

| Muestra                 | EXT270    | EI270         | EI290         |
|-------------------------|-----------|---------------|---------------|
| Proceso                 | Extrusión | Doble Proceso | Doble Proceso |
| Temperatura (°C)        | 270       | 270           | 290           |
| Tiempo de proceso (min) | 3         | 9             | 9             |
| % transesterificación   | 0         | 15.49         | 39.67         |
| B                       | 0         | 0.3098        | 0.7960        |
| L <sub>PET</sub>        | →∞        | 6.49          | 2.37          |
| L <sub>PEN</sub>        | →∞        | 6.42          | 2.65          |

Aquí se puede observar cómo una vez que el material fue sometido a un mezclado previo por medio de la extrusión, la reacción de transesterificación se ve favorecida cuando este material es procesado nuevamente por inyección. Además, las longitudes de cadena de PET y PEN, que inicialmente eran "infinitas", disminuyen aproximadamente hasta valores de 6 y 2 para la inyección a 270°C y 290°C, respectivamente. Esto se debe a que los polímeros experimentan mayor degradación al incrementar la temperatura y el tiempo de proceso, por lo que las cadenas de PET y PEN se rompen, favoreciendo la conformación al azar.

De acuerdo con las conclusiones de Stewart et al.<sup>1</sup>, se observa que la temperatura es una variable de proceso que influye fuertemente en los niveles de transesterificación. Ya que en cuando las muestras se obtienen por inyección simple, la reacción de transesterificación se incrementa cuando el proceso se lleva a cabo a 290°C (por ciento de transesterificación igual a 18%), esto respecto al mismo proceso a 270°C (por ciento de transesterificación igual a 9.6%). El mezclado previo (por medio de extrusión a 270°C) al proceso de

inyección ya sea a 270°C o 290°C, también tiene influencia en la formación del copolímero, pues la reacción de transesterificación se vio más favorecida. Los valores de transesterificación para el doble proceso fueron de 15.5% y 39.6% cuando la temperatura de la segunda etapa (inyección) fue de 270°C y 290°C respectivamente, ver tabla 3.11. También es importante destacar que, debido a este doble proceso, el tiempo de residencia total se incrementa respecto a los procesos simples (extrusión e inyección).

**Tabla 3.11. Resultados de transesterificación de las mezclas PET/PEN 50/50 %mol obtenidas por inyección simple e inyección del doble procesamiento (2° etapa).**

| Temperatura           | 270°C            |  | 290°C            |  |
|-----------------------|------------------|--|------------------|--|
|                       | Inyección simple | Inyección.<br>(2° etapa del doble procesamiento) | Inyección simple | Inyección.<br>(2° etapa del doble procesamiento) |
| Tiempo de proceso     | 6 min.           | 9 min.(3 de extrusión y 6 de inyección)          | 6 min.           | 9 min.(3 de extrusión y 6 de inyección)          |
| % Transesterificación | 9.6              | 18   | 15               | 40   |

Coronado<sup>86</sup> reporta una transesterificación de 14% para el proceso de extrusión doble husillo a 290°C, el cual se asemeja al obtenido por medio de la combinación de los procesos de extrusión-inyección a 290°C. Sin embargo, el nivel más alto que reporta para una temperatura de procesamiento de 305°C es de 18%, nivel que se rebasa cuando el material es extrudido a 270°C y posteriormente, inyectado a 290°C. La diferencia probablemente radica en el tiempo de residencia (Coronado<sup>86</sup> no reporta estos datos), la temperatura y el efecto combinado de estas dos variables, ya que como se menciona antes, Stewart et al.<sup>15</sup> concluyeron en sus reportes que estas variables son las que

mayor influencia tienen en la transesterificación. El material utilizado en el presente trabajo y el de Coronado<sup>86</sup> es el mismo, por lo tanto, la concentración de grupos terminales OH y COOH, en ambos casos es la misma, baja e imperceptible.

En conclusión, la transesterificación producida por los grupos terminales<sup>46,53,87</sup> se ve favorecida cuando existe un mezclado previo. Debido a que en esta primera etapa, los grupos terminales hidroxílicos y carboxílicos son generados por causa de una degradación térmica, oxidativa y mecánica. Estos polímeros con grupos terminales generados en esta primera etapa, al ser sometidos a un segundo proceso reaccionan a una velocidad mayor, reflejándose en el nivel de transesterificación.

**Tabla 3.12. Niveles de transesterificación obtenidos por Stewart et al.<sup>1</sup> para la mezcla 50/50 % wt. PET/PEN.**

| Tipo de PET* | Temperatura de mezclado (°C) | Transesterificación (%)<br>(ciclos a través del extrusor) |                     |
|--------------|------------------------------|---|---------------------|
|              |                              | 1 ciclos (1.5 min.)                                       | 3 ciclos (4.5 min.) |
| PET 0        | 305                          | 7.8   | 26.6                |
| PET 20       | 305                          | 7.6   | 27.7                |
| PET 20       | 295                          | 5.8   | 21.3                |
| PET 20       | 315                          | 13.8  | 38.3                |

\* La diferencia radica en el nivel de contenido de catalizador residual

Stewart et al.<sup>1</sup> reportaron niveles de transesterificación de mezclas PET/PEN 50/50% peso de 13.8% cuando ésta es sometida a un ciclo de proceso en el extrusor (tiempo de residencia de 1.5 min), y de 38.3% cuando se somete a tres ciclos (tiempo de residencia de 4.5 min), ver tabla 3.12.

Es importante resaltar que cuando el mezclado de los homopolímeros se lleva a cabo por medio de la combinación de los procesos extrusión-inyección, se rebasan los niveles de transesterificación que reportó Stewart et al.<sup>1</sup>, siendo la transesterificación del proceso a 315°C y 4.5 min. de tiempo de residencia, la que más se asemeja al obtenido por el doble procesamiento a 290°C (EI290), con un tiempo total de proceso de 9 min.

Además, en el estudio realizado por Corona et al.<sup>53</sup> con la mezcla PET/PEN 50/50 % mol, con los mismos materiales empleados en este trabajo, procesados en una cámara de mezclado Bambury a 290°C, se alcanzaron niveles de transesterificación de 25% y 35%, cuando los procesos se llevan a cabo durante 10 y 15 min respectivamente; los cuales, siguen siendo menores a los obtenidos por el doble proceso a 290°C (40% de transesterificación). Con esto se corrobora que además de la temperatura y tiempo de proceso, el tipo de procesamiento es otra variable que influye en la reacción de transesterificación o, en su defecto, en la miscibilidad de la mezcla la cual, según Guo et al.,<sup>19</sup> favorece la reacción de transesterificación.

No obstante, la caracterización de grupos terminales es importante ya que en este trabajo se supone que los grupos hidroxílicos y carboxílicos se generaron por las condiciones de proceso y Stewart et al.<sup>1</sup> no hacen referencia a este dato tan importante. Puede ser que los materiales utilizados por Stewart contengan alguna concentración inicial de grupos terminales considerable a la cual se deban los niveles de transesterificación que se alcanzan en las mezclas que preparó, y no solo a las condiciones de tiempo y temperatura.

### 3.4 EFECTO DE LAS CONDICIONES DE PROCESO EN LA VISCOSIDAD INTRINSECA DE LAS MEZCLAS

La viscosidad intrínseca disminuye cuando el material es procesado debido al rompimiento en las cadenas. Este rompimiento esta determinado por las condiciones de proceso como son, la temperatura, tiempo de residencia, atmósfera de procesamiento y esfuerzo mecánico.<sup>88</sup>

La viscosidad intrínseca para los polímeros puros y las mezclas PET/PEN se determinó por el método que se describe en el capítulo 2, sección 2.3.1.

En la figura 3.10 se observa que las mezclas extrudidas a 270°C y 290°C con un tiempo de 3 minutos (mezclas físicas) son las que presentan la viscosidad más alta, con respecto a los otros procesamientos y, por lo tanto, la menor degradación. Como puede observarse en esta figura, los valores de la viscosidad son de 0.5381 g/dl ( $\pm 0.0001$ ) y 0.5453 g/dl ( $\pm 0.0003$ ), respectivamente. En estas mezclas no hay reacción de transesterificación y la degradación es mínima. Esta degradación puede ser debida a la ruptura de las cadenas que dan como consecuencia la generación de los grupos terminales vinílicos, hidroxílicos y carboxílicos, debido principalmente al esfuerzo mecánico del proceso.

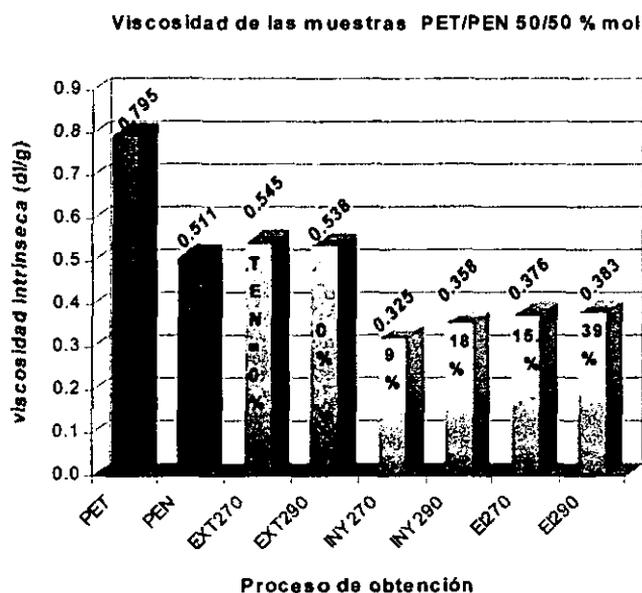
En el caso de las mezclas inyectadas (tiempo de proceso de 6 minutos) las viscosidades alcanzadas fueron menores que las extrudidas (ver fig. 3.10). Los valores fueron de 0.3251 g/dl ( $\pm 0.0002$ ) y 0.3582 g/dl ( $\pm 0.0003$ ) para la inyección a 270°C y 290°C, respectivamente. Esto evidencia la mayor la degradación debida a la generación de los grupos terminales en este caso. Por lo tanto, la transesterificación en la inyección se vio favorecida debido a la

probabilidad de contacto de los grupos terminales. Los niveles de transesterificación fueron de 9 y 18% para éstas muestras inyectadas.

Sin embargo, en el caso de la inyección a 290°C, la viscosidad que se obtuvo respecto a la inyección a 270°C fue ligeramente mayor (0.3251 dl/g ( $\pm 0.0002$ ) y 0.3582 dl/g ( $\pm 0.0003$ ) para la inyección a 270°C y 290°C, respectivamente), debido a que con el incremento de la temperatura se favoreció la reacción de transesterificación. El mismo comportamiento lo presentan las muestras que se obtuvieron del doble procesamiento, aunque los valores en la viscosidad son similares (0.3762 dl/g ( $\pm 0.0001$ ) y 0.3832 dl/g ( $\pm 0.0002$ ) para el doble proceso a 270°C y 290°C respectivamente).

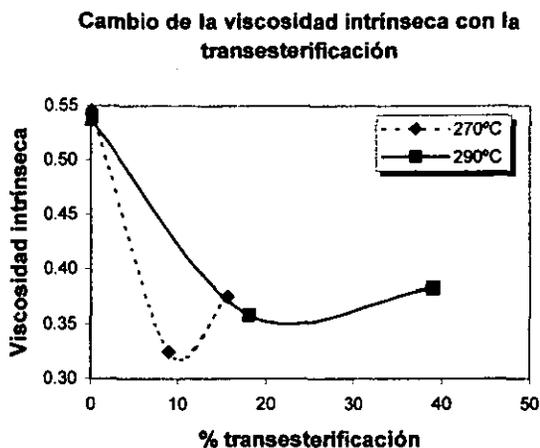
En el caso de las mezclas doblemente procesadas a 270°C y 290°C, los valores de viscosidades son muy similares 0.3762 dl/g ( $\pm 0.0001$ ) y 0.3832 dl/g ( $\pm 0.0002$ ), respectivamente (ver fig. 3.10). La diferencia en viscosidad respecto al proceso de inyección puede explicarse en términos de los niveles de transesterificación que presenta la mezcla, los cuales también son mayores. En el caso de la inyección a 270°C, se obtuvo sólo el 9% de transesterificación, mientras que en el caso del doble procesamiento fue de 15%. En el caso de los procesos a 290°C, la diferencia en transesterificación fue mayor, 18% para la inyección, y 39% para el doble proceso.

No hay que olvidar que en el proceso de extrusión la degradación de la mezcla se atribuyó al rompimiento de las cadenas, lo que dio origen a la generación de grupos terminales. Por lo tanto, cuando esta mezcla se procesó por segunda vez, la concentración de estos grupos aumentó, debido a la degradación provocada por este segundo proceso y, por ende, los niveles de transesterificación que se obtuvieron fueron mayores.



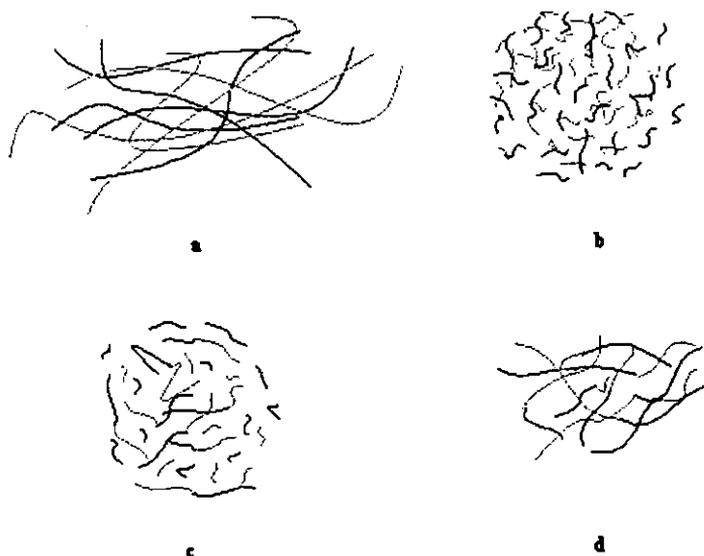
**Fig. 3.10 Viscosidad intrínseca y porcentaje de transesterificación de mezclas PET/PEN 50/50%.**

Si se analiza el cambio de la viscosidad con los niveles de transesterificación sin considerar el tiempo de procesamiento (ver fig. 3.11), se observa que cuando no hay reacción de transesterificación la viscosidad es mayor. Posteriormente, la viscosidad disminuye en función del nivel de reacción, hasta un mínimo, a partir del cual vuelve a aumentar.



**Fig. 3.11** Cambio de la viscosidad a 270°C y 290°C de mezclas PET/PEN.

Esto se debe, a que cuando el material es sometido a un proceso de mezclado, la disminución inicial de la viscosidad intrínseca se debe a la generación de grupos terminales por medio del rompimiento de las moléculas. En la figura 3.12 se hace una representación esquemática de la generación de grupos terminales debido a la degradación termomecánica y oxidativa, (ver fig. 3.12a y 3.12b). La generación de estos grupos está fuertemente vinculada con la temperatura, el tiempo del proceso y la atmósfera de procesamiento, principalmente. Inicialmente, esta generación predomina sobre la reacción de transesterificación y, por lo tanto, la viscosidad disminuye con respecto a su valor inicial (fig. 3.12b). Después, la reacción de transesterificación es la que predomina en el sistema (fig. 3.12c), lo que lleva nuevamente a la formación de cadenas moleculares grandes, lo cual se refleja en el incremento de la viscosidad posterior al mínimo (fig. 3.12d). Este comportamiento es el mismo cuando los procesos se llevan a cabo a 270°C y 290°C.



**Fig. 3.12** Representación esquemática de los arreglos de cadenas con la reacción de transesterificación en una mezcla binaria.

Al analizar la viscosidad en función de la temperatura de proceso se puede apreciar que existe una ligera disminución cuando la temperatura se incrementa 20°C en cualquiera de los procesos de extrusión, inyección y la combinación de estos. Esto debido a que ambos homopolímeros experimentan mayor degradación cuando se incrementa la temperatura (ver fig. 3.3, sección 3.1).

Por lo tanto, a pesar de la diferencia en las condiciones de proceso en las muestras INY270, EI270 y EI290 se obtuvieron valores de viscosidad aproximadamente iguales, debido a lo que se explicó anteriormente. En cada caso la degradación debida a la generación de los grupos terminales es diferente y, por consiguiente, los niveles de transesterificación también lo son.

Estos tres casos muestran que la manipulación de las condiciones de proceso permite obtener materiales con la misma viscosidad y con diferentes niveles de transesterificación. Por consiguiente, se concluye que los valores de la viscosidad intrínseca están fuertemente vinculados con la degradación de los materiales, la cual a su vez está relacionada con las condiciones de proceso (tiempo, temperatura y tipo de atmósfera), lo que genera grupos reactivos OH y COOH, los cuales repercuten en los niveles de transesterificación de la mezcla.

### 3.5 CRISTALIZACIÓN

La determinación de los niveles de cristalinidad de las muestras PET/PEN se llevo a cabo por medio de la técnica de rayos X. Los difractogramas se muestran en la figura 3.13.

La cristalinidad se calculó por medio de la diferencia del área total y el área amorfa. Los resultados de estos cálculos se presentan en la tabla 3.13.

**Tabla 3.13 Resultados obtenidos de los difractogramas de rayos X de las mezclas PET/PEN 50/50% mol.**

| Muestra | Area cristalina (%) | Area amorfa (%) |
|---------|---------------------|-----------------|
| EXT270  | 3                   | 97              |
| EXT290  | 3                   | 97              |
| INY270  | 2                   | 98              |
| INY290  | 2                   | 98              |
| EI270   | 2                   | 98              |
| EI290   | 2                   | 98              |

En los resultados de esta tabla se observa que las muestras son amorfas, ya que los difractogramas (figura 3.13) no presentan picos de difracción debido a una estructura cristalina.

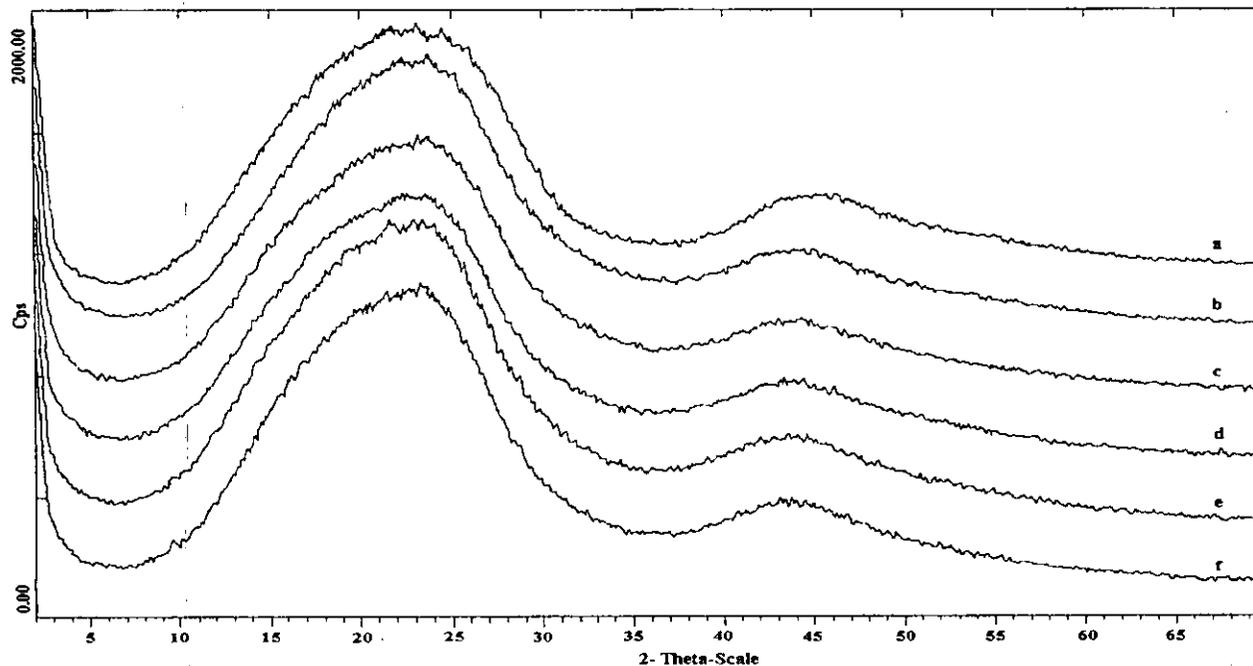


Fig. 3.13. Difractograma de rayos X de las muestras 50/50% mol PET/PEN obtenidas por a) extrusión a 270°C b) extrusión a 290°C c) inyección a 270°C d) inyección a 290°C e) extrusión-inyección a 270°C f) extrusión-inyección a 290°C.

Con esta técnica se corroboran los resultados obtenidos por DSC de las muestras procesadas por medio de extrusión, inyección y por el doble procesamiento (extrusión-inyección) en los cuales ya se había determinado la amorficidad del sistema.

Estos resultados concuerdan con los de Amoco<sup>34,89</sup>, Jun et al.<sup>17</sup> entre otros<sup>24,90,91</sup>. Éstos reportan una estructura amorfa para un intervalo de composiciones de 40 a 60% de PEN cuando la mezcla es obtenida por procesamiento reactivo. En el caso de la obtención de la mezcla por medio de síntesis, la amorficidad se da para un intervalo de composición de 20 a 80% mol de PEN. Algunos investigadores atribuyen esta característica a la generación del copolímero formado<sup>6</sup>, otros a la historia térmica, ya que en sus estudios concluyen que ésta influye en el contenido de cristales<sup>41,92</sup> y aún otros a la longitud de secuencia crítica del copolímero formado, necesaria para que los componentes cristalicen.<sup>17</sup>

No obstante, en este trabajo, el objetivo no era obtener las condiciones de cristalinidad, sino estudiar la reacción obtenida en diferentes equipos. Por lo tanto, sólo se puede concluir que la mezcla PET/PEN 50/50 % mol procesada en estas condiciones (ver tablas 2.4 y 2.5) es amorfa.

### 3.6 PROPIEDADES MECANICAS

Generalmente, las pruebas de esfuerzo-deformación se realizan con el propósito de estudiar el comportamiento mecánico. En el caso de los materiales viscoelásticos, estas pruebas se basan en las normas ASTM 1708<sup>76</sup> y ASTM 638<sup>78</sup>.

Las gráficas de esfuerzo-deformación que se obtuvieron para las mezclas PET/PEN 50/50 % mol obtenidas por medio del proceso de extrusión a 270°C y 290°C, y del doble procesamiento (extrusión-inyección) a 270°C y 290°C, así como del proceso de inyección a 270°C se pueden observar en las figuras 3.14-3.16. El material que se obtuvo de la inyección simple a 290°C (INY290) fue muy quebradizo, lo que impidió que se obtuvieran las muestras adecuadas para este estudio.

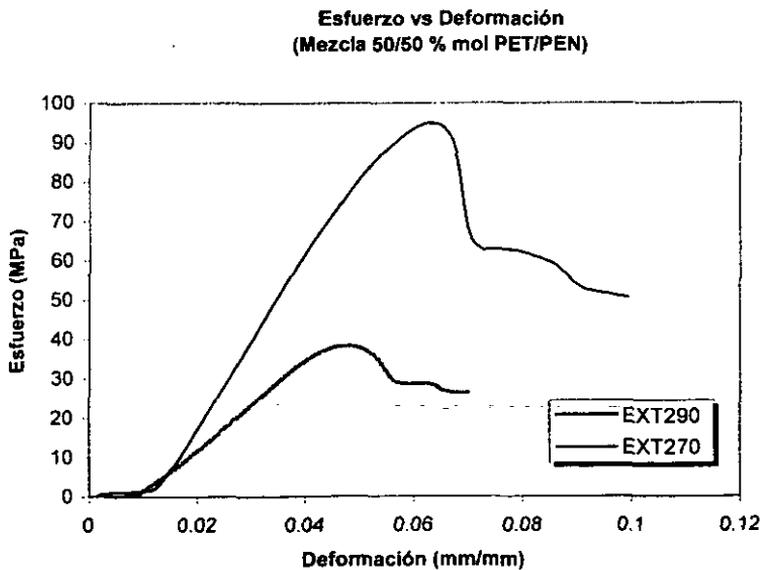


Fig.3.14. Curva de esfuerzo-deformación de las muestras extruídas a 270 y 290°C

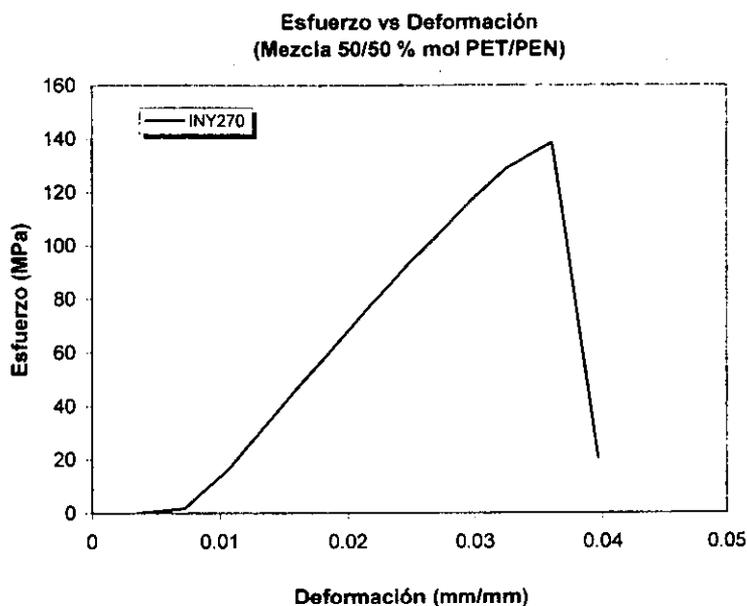


Fig.3.15. Curva de esfuerzo-deformación de las muestras inyectadas a 270°C

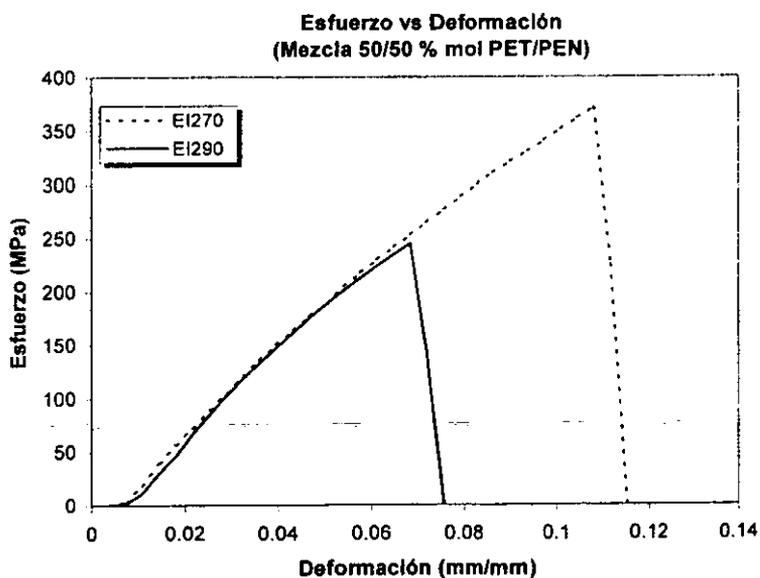


Fig.3.16. Curva de esfuerzo-deformación de las muestras doblemente procesadas a 270 y 290°C

En las figuras correspondientes a las mezclas extrudidas y las doblemente procesadas se puede observar que el incremento de la temperatura de proceso provoca una disminución en el esfuerzo a la ruptura, haciendo que el material se vuelva más quebradizo. Esta fragilidad puede estar relacionada con la degradación térmica del material, ya que de acuerdo con Zimmerman et al.<sup>55</sup>, el incremento en la temperatura aumenta la degradación del material, lo cual se refleja en sus propiedades mecánicas. Esta puede ser una de las razones por las cuales no fue posible la obtención del material que se procesó por inyección a 290°C.

**Tabla 3.14 Resultados de las pruebas mecánicas, transesterificación y viscosidad de la mezcla 50/50 % mol obtenida por extrusión, inyección y por doble procesamiento (extrusión-inyección) cada uno a dos diferentes temperaturas, 270°C y 290°C.**

| Proceso             | Temperatura (°C) | % Transesterificación | Módulo de Young (MPa) | Esfuerzo a la ruptura (MPa) | $\eta_{Intrínseca}$ (dl/g) |
|---------------------|------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Inyección           | 270              | 9.61                  | 1425                  | 14.51                       | 0.325                      |
|                     | 290              | 18.03                 | ----                  | ----                        | 0.358                      |
| Extrusión           | 270              | 0                     | 1173                  | 42.37                       | 0.545                      |
|                     | 290              | 0                     | 1163                  | 20.40                       | 0.538                      |
| Extrusión-Inyección | 270              | 15.5                  | 1224                  | 38.80                       | 0.376                      |
|                     | 290              | 39.6                  | 1394                  | 24.30                       | 0.383                      |

A pesar de los pequeños cambios en la viscosidad intrínseca con la temperatura en cada proceso (en la sección 3.4 se concluyó que la recuperación de los valores de viscosidad se deben al incremento en los niveles de transesterificación debido a la concentración de grupos terminales, concentración que se ve favorecida con la degradación de los materiales), la

combinación de los niveles de transesterificación con los de degradación hacen que el material sea más quebradizo cuando la temperatura aumenta.

En la muestra obtenida por extrusión existe una disminución en el esfuerzo a la ruptura aproximadamente del 50%, cuando la muestra se procesa a 290°C, respecto al proceso llevado a cabo a 270°C, a pesar de que en ambas condiciones no hubo transesterificación. Sin embargo, esta disminución es menor (37%) en la muestra doblemente procesada (extrusión-inyección), debido *al incremento en la transesterificación (aproximadamente 150%)*. Por lo tanto, para que exista un incremento importante, o por lo menos una recuperación en las propiedades mecánicas con el aumento en la temperatura, probablemente sea necesario aumentar aún más los niveles de transesterificación en la mezcla. Sin embargo, cabe mencionar que una propiedad importante que en este trabajo no se investigó, fueron las condiciones para obtener cristalinidad. Probablemente al incrementar esta propiedad se vean favorecidas las propiedades mecánicas de las mezclas.

En lo que respecta al módulo de Young, éste se incrementó para cualquier tipo de proceso de obtención de la mezcla, respecto al de los homopolímeros (PET=1036 MPa y PEN=1159 MPa), siendo independiente del tipo de proceso por el cual se obtenga la muestra. No obstante estos valores son menores a los que reportaron Kyotani et al.<sup>24</sup> (módulo de 1.88 GPa cuando la mezcla 50/50 % mol PET/PEN se obtiene por medio de una cámara de mezclado a 290°C). Esta diferencia en el módulo puede deberse a la forma de obtención de la muestra, y a la diferencia en los valores de viscosidad intrínseca en el PET y PEN, ya que los valores reportados por Kyotani et al.<sup>24</sup> para el PEN y PET son 0.65 dl/g y 0.85 dl/g respectivamente, lo que implica que trabajaron con muestras de mayor peso molecular.

**CAPITULO 4.**  
**CONCLUSIONES**  
**y**  
**RECOMENDACIONES**

#### 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Después de realizar un estudio experimental detallado de la mezcla PET/PEN con una concentración 50/50 % mol, se llegó a las siguientes conclusiones:

- El estudio de la mezcla PET/PEN 50/50 % mol permitió comprobar que la temperatura y el tiempo de proceso son las variables que más influyen en los niveles de transesterificación.
- El tipo de proceso por el cual se llevó a cabo el mezclado tiene influencia en los niveles de transesterificación y por ende en la conformación final de la mezcla (grado al azar y longitudes de secuencia), ya que las condiciones internas como son: configuración del husillo, presión y perfil de temperaturas de cada equipo son diferentes.
- Las mezclas PET/PEN 50/50 % mol cuando son procesadas por medio de extrusión (monohusillo) con un tiempo de residencia de 3 min. y temperaturas de 270 y 290°C. no presentaron miscibilidad ni tampoco niveles de transesterificación, debido a que este equipo presenta una configuración en el husillo que lo hace adecuado para ser un medio de transporte y no de mezclado.
- Las muestras inyectadas fueron miscibles y alcanzaron hasta 18% de transesterificación cuando se procesaron a 290°C y 6 min de tiempo de residencia.
- La combinación de los dos procesos incrementó más los niveles de transesterificación, respecto a los obtenidos en el proceso de extrusión e inyección simple. El valor más alto corresponde a la muestra que se

proceso a 290°C (2ª etapa del doble proceso) con 39% y al igual que las obtenidas de inyección simple también fueron miscibles.

- Los valores de viscosidad están vinculados con la degradación de los materiales, la cual a su vez está relacionada con las condiciones de proceso (tiempo, temperatura y tipo de atmósfera) para la generación de los grupos reactivos hidroxílicos (OH) y carboxílicos (COOH) los cuales repercuten en los niveles de transesterificación. En el caso de la extrusión (monohusillo) los valores de viscosidad que se obtuvieron fueron de 0.54 dl/g y 0.53 dl/g cuando la transesterificación a 270°C y 290°C fue de 0%. No obstante, para la inyección (simple) a 270°C y 290°C se obtuvieron valores de viscosidad de 0.32 dl/g y 0.35 dl/g, los cuales corresponden al 9 y 18 % de transesterificación.
- Todas las mezclas obtenidas fueron amorfas. Algunos investigadores lo atribuyen a la generación del copolímero formado, otros a la historia térmica (ya que en sus estudios concluyen que ésta influye en el contenido de cristales) y a la longitud de secuencia crítica del copolímero formado (necesaria para que los componentes cristalicen). Sin, embargo en este trabajo no se investigó ninguna condición experimental para inducir la *cristalinidad*.
- Independientemente del tipo de proceso por el cual se obtenga la mezcla, el incremento de temperatura provoca que los materiales sean más quebradizos, reflejándose en los valores del esfuerzo a la ruptura. Esto debido al efecto combinado de la degradación y reacción de transesterificación con la temperatura, aunado a la amorficidad de la mezcla.

- El módulo de Young es independiente del tipo de proceso por el cual se obtenga la mezcla, por lo tanto también lo es de los niveles de transesterificación. Esto tal vez se deba a la estructura amorfa de las mezclas.

Al analizar las conclusiones a las que se llegó después del desarrollo experimental, se puede apreciar que se alcanzaron todos los objetivos planteados al inicio del trabajo.

No obstante, a partir de la experiencia y conocimientos adquiridos con el desarrollo de este trabajo de tesis, y considerando que todo proceso de investigación es continuo y plantea nuevas preguntas, en seguida se hacen algunas recomendaciones para trabajos futuros:

- Realizar este mismo estudio, pero ahora cambiando la atmósfera de procesamiento y ver la influencia de ésta en las características y propiedades de la mezcla obtenida.
- Investigar si existe alguna condición que promueva la cristalinidad en la mezcla PET/PEN 50/50 % mol por medio de las variables de los procesos utilizados y ver el impacto de ésta en las propiedades mecánicas.
- Llevar a cabo estos procesos con mezclas PET/PEN a concentraciones diferentes de 50/50 % mol y analizar la influencia de la concentración en los diferentes equipos de proceso.
- Obtener las constantes de Mark-Houwink para la mezclas PET/PEN a diferentes concentraciones para determinar el peso molecular por medio de la viscosidad intrínseca.

# BIBLIOGRAFÍA

## BIBLIOGRAFIA

1. Mark E. Stewart, A. J. Cox and D. M. Naylor, "Reactive processing of poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate)/poly(ethylene terephthalate) blends" *Polymer*, 34, 19, 4060-4067(1993).
2. Po' Riccardo., E. Occhiello and G. Giannotta, "New polymeric materials for containers manufacture based on PET/PEN copolyesters and blends" *Polymers for Advance Technologies*, 7, 365-373 (1996).
3. AMOCO Technical Service Report FA 930004 (1993).
4. M. Guo and H. G. Zachmann, "Intermolecular cross-polarization nuclear magnetic resonance studies of the miscibility of poly(ethylene naphthalate dicarboxylate)/poly(ethylene terephthalate) blends" *Polymer*, 34, 2503-2507(1993).
5. A. J. Cox, M. E. Stewart, F. A. Sheperd and R. R. Light, PCT Patent Appl. 92/02548, Eastman Kodak Co (1992), U.S.A.
6. G. Wu, and J. A. Cuculo, "Structure and property studies of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene-2,6-naphthalate) melt-blended fibres" *Polymer* 40, 1011-1018 (1999).
7. Devaux J., Godard P., and Mercier J. P., "Bisphenol-A Polycarbonate-Poly(butylene terephthalate) transterification. II. Structure analysis of the reaction products by IR and  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR" *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.* Vol. 20, 1881-1894, (1982).
8. Porter RS and Wang L., "Compatibility and transterification in binary polymer blends" *Polymer* 33, 2019-2030(1992).
9. Backson SCE, Kenwright AM, Richards RW, "A  $^{13}\text{C}$  n.m.r. study of transterification in mixtures of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate)" *Polymer* 36, 10, 1991-1998, (1995).

- 
10. Okamoto M, Kotaka T. "Phase separation and homogenization in poly(ethylene-naphthalene-2,6-dicarboxylate)/poly(ethylene terephthalate) blends", *Polymer* 38, 6, 1357-1361 (1997).
  11. Wilkinson AN, Tattum SB, Ryan AJ. "Melting reaction and recrystallization in a reactive PC-PBT blends" *Polymer* 38, 8, 1923-1928 (1997).
  12. Pilati, F. Marianucci, E. and Berti, C., "Study of the reactions occurring during melt mixing of poly(ethylene terephthalate) and polycarbonate" *J. Appl. Polym. Sci.* 30, 1267-1275 (1985).
  13. Godard P and Dekoninck J. M. "Molten Bisphenol-A Polycarbonate-Poly(ethylene terephthalate) blends. II. Kinetics of the exchange reaction" *Polym. Sci. (a) Polym. Chem.* 24, 3315-3324 (1986).
  14. MacDonald W. A. and McLenagh A., "A neutron scattering investigation of the transterification of a main-chain aromatic polyester" *Macromolecules* 24, 6164-6167 (1991).
  15. Sakaguchi Y., Okamoto A., and Tanaka, "Modification of crystallization properties of poly(ethylene terephthalate) by copolymerization with arylate units. 1. Preparation and isothermal crystallization of 4,4'-biphenol-containing copolymers" *Macromolecules*, 28, 6155-6160 (1995).
  16. S. C. Lee, K. H. Yoon, and Il H. Park, "Phase behaviour and transterification in poly(ethylene 2,6-naphthalate) and poly(ethylene terephthalate) blends" *Polymer* 38, 19 (1997).
  17. H. W. Jun, S. H. Chae, and S. S. Park, "Relationship between sequence distribution and transterification of PEN/PET random/block copolyesters" *Polymer* 40, 1473-1480 (1999).
  18. Kwan-Han Yoon, S. C. Lee, Il H. Park, H.-M. Lee, O.-Ok Park and T. Won Son, "The change of molecular weight of poly(ethylene 2,6-naphthalate) and poly(ethylene terephthalate) blend with reaction time" *Polymer* 38, 24, 6079-6081(1997).

## BIBLIOGRAFIA

19. Mingming Guo and William J. Brittain, "Structure and properties of naphthalene-containing polyester-4. New insight into the relationship of transesterification and miscibility" *Macromolecules*, 31, 7166-7171 (1998).
20. Y. Aoki, L. Li, and T. Amari, "Dynamic mechanical properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene 2,6-naphthalate) blends" *Macromolecules* 32, 1923-1929 (1999).
21. Dae Woo Ihm, S. Y. Park, C. G. Chang, Y. S. Kim and H. K. Lee, "Miscibility of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene 2,6-naphthalate) blends by transesterification" *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol. 34 2841-2850(1996).
22. F. J. Baltá Calleja, L. Giri and H. G. Zachmann, "New aspects of the microstructure of glassy PET/PEN blends as revealed by microhardness" *J. Materials Sci.* 32, 1117-1119 (1997).
23. Michael C. Gabriele "Coinjection boosts barrier properties of PET bottles" *Modern Plastics International*, September 1997, 106-109.
24. M. Kyotani, W. Pudjastuti and A. Saeed., "Rheological, thermal and mechanical properties of poly(ethylene naphthalate)/poly(ethylene terephthalate) blends" *J. Macromol. Sci. Phys.*, B38(3), 197-215 (1999).
25. Matthew T. Defosse "PET demand stay solid despite slight fall-off" *Modern Plastics*, December 1993, 42-46.
26. Michael P. Zamora "Emerging Technologies in Polymer Science and Engineering" *Plastic Engineering*, May 1997, 75-79.
27. Stefanos L. Sakellarides, "Modifying PET crystallization to improve container processing, *Plastics Engineering*, December 33-35 (1996).
28. *Modern Plastics International* "Uniform properties for a common market", January 43-71, (1997).
29. Peter Mapleston "Polyethylene naphthalate" *Materials* April 1998, 93-94.
30. AMOCO NDC "High Performance fiber Application", bulletin FA-14<sup>a</sup>, Oct. 1995.

31. Joseph C. Salamone "The Polymeric Materials Enciclopedia" CRC Press New York (1996).
32. Enciclopedia de la Industria del Plástico, 2000, Instituto Mexicano del Plástico, México.
33. AMOCO NDC "PEN properties", Technical Service Report GTSR-B, July 1994.
34. AMOCO NDC "Extending the use of polyesters in films", Bulletin FA-16b, January 1996.
35. "Taken from DuPont Films PEN poliethylene naphthalate film brochure" In AMOCO NDC "Extending the use of polyesters in films", Bulletin FA-16b, January 1996.
36. B. Jacques, J. Devaux, R. Legras and E. Nield, "NMR Study of ester-interchange reaction during melt mixing of poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate) blends" J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., Vol. 34, 1189-1194 (1996).
37. S. S. Park, S. H. Chae, and S. S. Im, "Transesterification and crystallization behaviour of poly(butylene succinate)/polybutylene terephthalate) block copolymers" J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., Vol. 36, 147-156 (1998).
38. W. Zheng, Z. Wan and A. Qi, "Studies of transesterification of polycarbonate/poly(ethylene terephthalate) blends. I Mechanisms and extent of reaction. II Effect of transesterification on the compatibility and crystallization behaviour of the blends" Polymer International 34, 301-311 (1994).
39. M. Okamoto, and T. Kotana, "Phase separation and homogenization in poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate)/poly(ethylene terephthalate) blends" Polymer 38, 6, 1357-1361 (1997).
40. R. A. Huijts and S. M. Peters, "The relation between molecular orientation and birefringence in PET and PEN fibres" Polymer 35, 14, 3119-3121 (1994).

- 
41. C.C. McDowell, B. D. Freeman and G. W. McNeely, "Synthesis, physical characterization, and acetone sorption kinetics in random copolymers of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalate) J. Polym. Sci. Part B: Polym. Physics., Vol. 36, 2981-3000 (1998).
  42. Kevin M. Kit, J. M. Schultz and R. M. Gohil, "Morphology and barrier properties of oriented blends of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalate) with poly(ethylene-co-vinyl alcohol)" Polym. Eng. Sci., vol. 35, 8, 680-692 April 1995.
  43. N. Kinami, T. Okuyama and M. Okamoto, "USCT-type phase behaviour in poly(ethylene terephthalate-co-ethylene naphthalate)/poly(ether imide) blends" Polymer 36, 23, 4449-4453 (1995).
  44. M.T. Connor, G. Gutiérrez, D. R. Rueda and F. J. B. Calleja, "Cold crystallization studies on PET/PEN blends as revealed by microhardness" J. Materials Sci. 32, 5615-5620 (1997).
  45. Tsu-shang Lu, Y. Sun and C. Wang, "Novel copolyesters containing naphthalene structure. II. Copolyesters prepared from 2,6-dimethyl naphthalate, 1,4-dimethyl terephthalate, and ethylene glycol" J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., Vol. 33 2841-2850 (1995).
  46. A.M. Kenwright, S. K. Peace, R. W. Richards, A. Bunn and W.A. Mac Donald "Transterification in poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalene 2,6-dicarboxylate) blends; the influence of hydroxyl end groups" Polymer 40, 5851-5856(1999).
  47. S. C. Lee and B. G. Min, "Depression of glass transition temperature due to the chain extension in glassy state" Polymer 40, 5445-5448(1999).
  48. E. Andresen and H. G. Zachmann, "Studies of miscibility, transterification and crystallization in blends of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate)" Colloid & Polymer Science 272: 1352-1362 (1994).

- 
49. M. Kyotani and A. Saeed, "Structural, rheological and mechanical properties of ternary blends of PEN, PET and liquid crystalline polymer" *Polym. Eng. Sci.*, vol. 39, 8, 1480-1488, August 1999.
  50. Syang-Peng Rwei, "Properties of poly(ethylene terephthalate)/poly(ethylene naphthalate) blends" *Polym. Eng. Sci.*, vol. 39, 12, 2475-2481, December 1999.
  51. C. S. Wang, J. Y. Shieh and Y. M. Sun, "Synthesis and properties of Phosphorus containing PET and PEN (I)" *J. App. Polym. Sci.* Vol. 70, 1959-1964 (1998).
  52. Stephen Collins, Stella K. Peace, Randal W. R., W.A. MacDonald, P. Mills and S. M. King, "Transterification in mixtures of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate): An NMR study of kinetics and end group effects", "Transterification in poly(ethylene terephthalate). Molecular weight and end group effects" *Macromolecules* 33, 2974-2988, (2000).
  53. R. Corona, "Estudio de mezclas PET/PEN via procesamiento reactivo" Tesis doctoral U.N.A.M. (en proceso), México 2001.
  54. Zimmermann, H. and P. Lohmann. *Acta Polym.*, 31,686, 1980.
  55. Zimmermann, H. in *Developments in polymer degradation*, vol.5. N. Grassie, ed. London/New York; Appl. Sci. Publ., 79-119 (1984).
  56. Halek, G. W. "The zero order kinetics of acetaldehyde thermal generation from polyethylene terephthalate" *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 74, 83-92 (1986).
  57. Jabarin, S. A. and E. A. Lofgren. "Thermal stability of polyethylene terephthalate" *Polym, Eng. Sci.*, 24, 13, 1056-1063, September (1984).
  58. Lum, R. M. "Thermal decomposition of poly(butylene terephthalate)" *J. Polym. Sci. Chem. Ed.*, 17, 203-213 (1979).
  59. Möeller, B., J. Blaesche, M. Mudrick, G. Rafler, H., Zimmermann and M. Stromer. *Acta Polym.*, 33, 8, 472-476 (1982).

- 
60. Rafler, G. and J. Blaesche, "Kinetics of thermal degradation of poly(tetramethylene terephthalate)" *Acta Polym.*, 33, 8, 472-476 (1982).
  61. Zimmerman, H. and K. Dietrich., "Thermoanalytic investigations on the thermooxidative properties and stability of block copolyetherester" *Acta Polym.*, 30, 199-203 (1979).
  62. F. Villain, J. Coudane and M. Vert, "Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) and the estimation of volatile degradation products" *Polym. Deg. Stab.* 43, 431-440 (1994).
  63. A. L. Gómez "Caracterización de las propiedades mecánicas y térmicas del copolímero politereftalato de etileno (PET)/poli-2,6-naftalato de etileno (PEN). Via inyección reactiva" Tesis de licenciatura U.N.A.M. FES Zaragoza, México (2000).
  64. H. Hernández L., V. M. Martínez R. y F. del M. Arrazola D., "Transformación de termoplásticos y termofijos" 1ª ed. IPN 1996, México.
  65. Muccio E. "Plastics Processing Technology" 2ª ed. ASM International, United States of America 1994.
  66. Solomons T. W. G. "Química Organica", Ed. Limusa, México 1992.
  67. Silverstein R.M. Bassler G. C. and Morrill "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 5<sup>th</sup> ed. 1991, Ed. John Wiley & Sons, United States of America.
  68. R. T. Morrison and R. N. Boyd "Química orgánica" 5<sup>th</sup> ed. 1987, Ed. Addison Wesley Longman, México.
  69. Paul C. Painter and Michael M. Coleman "Fundamentals of polymer science. An introductory text", Technomic Publishing., Inc. 1994, United States of America.
  70. Lu X, "Crystallization of random copolymer of PET & PEN" *Polymer* 36 No. 3, 451-459 (1995).
  71. Chang D., "Miscibility of PET/PEN blends by transesterification" *J. Polym Sci.* Vol.34, 2841-2850 (1996).

- 
72. Steven M.T. "Polymer Chemistry: An Introduction", Oxford University , New York, 1990.
  73. Nielsen L. "Mechanical properties of polymer and composites", Ed. Marcel Dekker, Inc., United States of America 1994.
  74. C.A. Daniels, "Polymers: Structure and Properties", Ed. Technomic Publishing Co. Inc., United States of America 1989.
  75. James F. Shackelford "Ciencia de materiales para ingenieros" 3ª ed. 1992, Ed. Prentice Hall, México.
  76. Annual Book of ASTM Standards D 1708-84 "Tensile properties of plastics by use of microtensile specimens"
  77. Annual Book of ASTM Standards D 4603-91 "Standard test method for determining inherent viscosity of poly(ethylene terephthalate) (PET)"
  78. Annual Book of ASTM Standards D 638-91 "Standard test method for tensile properties of plastics"
  79. Buchner S., "Kinetics of crystallization and melting behaviour of poly(ethylene-naphthalene-2,6-dicarboxylate) Polymer, vol. 30, 480-488, March 1989.
  80. Zaroulis J. S. and M. C Boyce, "Temperature, strain rate, and strain state dependence of the evolution in mechanical behaviour and structure of poly(ethylene terephthalate) with finite strain deformation" Polym., vol. 38, No. 6, 1303-1315 (1997).
  81. L. Quintanilla, M. Alonso, J.C. Rodriguez-Cabello, and J.M. Pastor "Structural analysis of poly(ethylene terephthalate) reinforced with glass fiber: thermal behaviour and correlation between PA-FTIR and DSC measurements. J. Appl. Polym. Sci., vol. 59, 769-775, (1996).
  82. Yakup and Cakmak, "Hierarchical structural gradients in injection moulded poly(ethylene-naphthalene-2,6-dicarboxylate) parts" Polym., vol. 35, No. 26, 5651-5671(1994).

## BIBLIOGRAFIA

83. H. Zhang, A. Rankin and I. M. Ward, "Determination of end-group concentration and molecular weight on poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate) using infra-red spectroscopy" *Polymer*, vol. 37, No. 7, 1079-1085 (1996).
84. AMOCO Elements, vol. 1, No. 3, Autumn, 1994.
85. Devaux J. Godard P. and Mercier J., "The transterification of Bisphenol-A polycarbonate (PC) and polybutylene terephthalate (PBTP); A new route to block copolycondensates" *Polym. Eng. Sci.*, 22, March, 229-233, (1982).
86. Coronado L.G. "Estudio de miscibilidad para mezclas poli(tereftalato de etileno)/Poli(2,6-naftalato de etileno) por calorimetría diferencial de barrido" Tesis de licenciatura U.N.A.M. FES Zaragoza, México, publicación próxima.
87. R. Corona, O. Manero, J. Revilla, D. Likhatchov, L. Reyes, SLAP 2000. Sociedad Cubana de Química. Sección : Polímeros, 175, La Habana Cuba.
88. Li, H.M. and Wong, A.H., "Polymer Compatibility and Incompatibility. Principles and Practices", MMI Press Symp. Ser., vol. Harwood Academic, New York, pp. 395-412, 1982.
89. Amoco NDC, Bulletin FA-1, 1995
90. D. Callander, B. Howell and E. Sisson " High Performance naphthalate based packaging resins part I y II" Presentación de Shell Chemical Company, For presentation at Bev-Pak Americas 1994, Florida and Bev-Pak Asia 1994 Hona Kona.
91. Aoki, "Moldeo por inyección-soplo con resina de PET Plast-Imagen Septiembre, 1996
92. Yoshitsugu Maruhashi and Tadahiro Asada, "Structure and properties of biaxially stretched poly(ethylene terephthalate) sheets" *Polym. Eng. Sci.*, 36, 4, 483 (1996).