



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE BARRERA EN MEZCLAS PET/PEN".**

**TESIS PROFESIONAL**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**INGENIERA QUIMICA**  
P R E S E N T A :  
**MA. DE LA LUZ CASTELLANOS CARDENAS**



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D. F.

2002.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**





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.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE PROF. MARCO ANTONIO URESTI MALDONADO

VOCAL PROF. CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS

SECRETARIO PROF. DMITRI LIKHATCHEV

1er SUP. PROF. MINERVA ESTELA TÉLLEZ ORTIZ

2do. SUP. PROF. EDUARDO VIVALDO LIMA

SITIO DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES.

ASESOR: DR. DMITRI LIKHATCHEV



SUSTENTANTE: MA. DE LA LUZ CASTELLANOS CARDENAS



*Es más importante la imaginación que el conocimiento*

*A. Einstein*

*A Dios:*

*Por permitirme ser parte de su maravillosa creación...la vida*

*A mis papás:*

*Por quererme, cuidarme, apoyarme y educarme, principalmente por su incansable lucha por brindarnos a mi y mis hermanos lo mejor de ellos mismos, gracias.*

*A mis hermanos:*

*Emilio Carlos*

*María Luisa*

*Rocío*

*Espero sientan este logro como suyo, y que nos impulse a seguir adelante.*

*A Jorge*

*Por impulsarme a mejorar cada día, gracias BB.*

*A mamá Luisa y papá Nacho†*

*A mamá Narcisa y papá Javier†*

*A todos mis tíos y sus familias*

*Gracias, por el ejemplo de superación que me dieron y por compartir los momentos importantes de mi vida.*

## AGRADECIMIENTOS

*Al Dr. Dmitri Likhatchev por sus enseñanzas, consejos y su tiempo brindado para la realización de este trabajo.*

*A los miembros del jurado por sus valiosos comentarios, sugerencias y correcciones que me ayudaron a mejorar este trabajo.*

*Al I.Q. Miguel Angel Canseco por su ayuda en la obtención y procesamiento de los análisis por Calorimetría diferencial de barrido (DSC) y los análisis termogravimétricos (TGA).*

*Al I.Q. Gerardo Cedillo Valverde por su ayuda en la obtención de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear.*

*A la Q. Alejandrina del Instituto de Química por su ayuda en la obtención de los espectros de Resonancia Magnética Nuclear.*

*Al Dr. Sergei Nasarenko del Case Western Reserve University, por haber realizado las pruebas de permeabilidad que fueron clave en esta investigación.*

*Al I.Q. Ernesto Sánchez, por su valiosa asesoría en cuanto a el uso de la cámara de mezclado en el IIM.*

*A la Dra. Larisa Alexadrova, por aclararme dudas en cuanto a mi trabajo.*

*A todos mis compañeros y amigos del grupo de investigación en Polímeros de Alto Rendimiento del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM, por su ayuda brindada, principalmente a Amadeo por brindarme sus conocimientos en procesamiento de polímeros, y su valiosa cooperación para la realización de este trabajo.*

*Al programa PROBETEL por su apoyo financiero durante 12 meses de investigación.*

*A todos mis maestros de la Facultad de Química, por formarme como profesionista, principalmente al Dr. Anibal Bascuñan Blaset, por haberme permitido trabajar con él, por ser mas que un profesor un amigo.*

*Al Instituto de Investigaciones en Materiales por haberme permitido usar sus excelentes instalaciones.*

## I N D I C E

<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<i>Hipótesis</i>	4
<i>Objetivos</i>	4
<i>Metas</i>	4
<b>CAPITULO I. ANTECEDENTES</b>	
<i>1. Poliésteres</i>	5
<i>1.1. Politereftalato de etileno (PET): desarrollo y síntesis.</i>	6
<i>1.2. Propiedades físicas y químicas del PET.</i>	9
<i>1.2.1. Aplicaciones del PET.</i>	11
<i>1.2.2. Importancia comercial del PET.</i>	12
<i>1.3. El 2,6-Polinasftalato de etileno (PEN) : desarrollo y síntesis.</i>	14
<i>1.4. Propiedades físicas y químicas del PEN.</i>	16
<i>1.4.1. Aplicaciones Potenciales del PEN.</i>	17
<i>1.5. Las mezclas poliméricas y su importancia en el desarrollo de nuevos materiales.</i>	18
<i>1.6 Criterios termodinámicos para la determinación de la miscibilidad de las mezclas poliméricas.</i>	20
<i>1.6.1 Estudios realizados sobre las mezclas PET/PEN.</i>	26
<i>1.6.2 Importancia de la reacción de transesterificación de las mezclas PET/PEN.</i>	28
<i>1.7 Procesos de transporte de gases en los polímeros vítreos.</i>	31
<i>1.7.1. Factores que controlan el proceso de transporte de gases en polímeros.</i>	33
<i>1.8 Leyes fenomenológicas para la descripción del proceso de transporte de gases en polímeros.</i>	39
<b>CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	
<i>2.1 Materias Primas</i>	44
<i>2.2 Instrumentación y equipo</i>	46
<i>2.2.1 Equipo utilizado en la preparación de muestras</i>	46

---

2.2.1.1 Secado	46
2.2 Preparación de las muestras	46
2.2.2.1 Cámara de mezclado	47
2.2.2.2 Prensa	48
2.3.3 Equipo de caracterización	48
2.3.3.1 Permeabilidad	48
2.3.3.2 Análisis Térmico	49
2.3.3.3 Viscosidad	49
2.2.2 Procesamiento de las mezclas PET/PEN	51
2.2.3 Obtención de las películas a partir de las resinas PET/PEN	52
2.3.2. Preparación de las muestras	53
2.4 Técnicas analíticas de caracterización	53
2.4.1 Medición de la permeabilidad	53
2.4.2 Análisis térmico Diferencial de Barrido (DSC)	54
2.4.3 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN <sup>1</sup> H)	55
2.4.4 Medición de la Viscosidad Intrínseca	56
<b>CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
3.1 Tratamiento previo de los polímeros. Secado	58
3.2 Condiciones de reacción en la Cámara de mezclado	59
3.3 Elaboración de la películas	60
3.4 Propiedades de las películas PET/PEN	60
3.4.1.1 Análisis de las propiedades térmicas	60
3.4.1.2 Análisis de la microestructura	66
3.4.1.3 Viscosimetría de las películas	70
3.4.2 Permeabilidad de las películas	71
<b>COCLUSIONES</b>	77
<b>GLOSARIO</b>	79
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	81

---

## INTRODUCCIÓN

En la industria de los alimentos son los plásticos, principalmente los poliésteres, los materiales más utilizados como medio de empaque. El Poli(terefalato de etileno), que por su nombre en inglés se abrevia "PET", es un poliéster que gracias a sus propiedades posee una gran importancia comercial. Surge a mediados de los 70's como un material útil para la elaboración de botellas y envases biorientados que se utilizan para empacar alimentos que requieren larga vida en anaquel.

Sus propiedades son: buenas propiedades mecánicas, como resistencia a la tensión e impacto; transparencia óptica, las botellas fabricada a base de PET son transparentes; resistencia de barrera a ciertos gases, lo cual quiere decir baja permeabilidad principalmente  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$ ; resistencia química, por lo cual los artículos fabricados con PET pueden ser recipientes de hidrocarburos, aceites, alcoholes; baja constante dieléctrica; además su procesamiento es fácil gracias a sus características térmicas, su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es de aproximadamente  $78^\circ\text{C}$ , su temperatura de fusión es de  $265^\circ\text{C}$ , su temperatura de descomposición termo-oxidativa esta por encima de los  $350^\circ\text{C}$ , lo cual deja un buen margen para que sea procesado sin ningún problema, ya que es un material termoplástico.

El vidrio y el aluminio, son materiales que han sido utilizados generalmente para la producción de recipientes para envasar alimentos, cuyos costos de producción son mayores comparados con la fabricación de botellas de PET, esta es una de la razones por las cuales el PET se ha convertido en una opción para reemplazar este tipo de materiales. Sin embargo, existen requerimientos que el PET no puede cumplir, cuando a los envases hechos de este material se les somete a tratamientos térmicos por arriba de su temperatura de transición vítrea ( $78^\circ\text{C}$ ), el material se colapsa, razón por la cual no se puede esterilizar y tampoco puede ser usado como empaque de alimentos que se deben envasar en caliente; por otro lado también se requiere que los envases tengan una mayor barrera a gases como el oxígeno, para evitar su descomposición y puedan tener una mayor vida de almacenamiento.

Recientemente se han realizado algunas investigaciones acerca del mejoramiento de las propiedades térmicas y de barrera a gases del PET, mediante la modificación estructural con comonomeros a partir de la síntesis o mediante el mezclado con otros poliésteres de alto desempeño tales como el Poli(naftalato de etileno), que por su nombre en inglés se abrevia "PEN"; este material polimérico ofrece la posibilidad de combinar sus características a través de la modificación de su estructura.

En este trabajo se utiliza el PEN como una opción para la modificación estructural del PET. El PEN es un polímero muy atractivo desde el punto de vista industrial y científico, ya que es fácilmente procesable y posee propiedades químicas superiores a las de PET. La estructura química del PEN es similar a la del PET, excepto que el PEN tiene un segmento naftalénico insertado en la cadena principal, lo cual le confiere mejores propiedades fisicoquímicas que el PET. Tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) alrededor de los  $124^\circ\text{C}$ , una temperatura de fusión de  $265^\circ\text{C}$ ; sus propiedades de barrera a gases son casi cuatro veces más altas que las del PET, presenta una mayor resistencia a la tensión e impacto.

El PEN forma parte de los materiales poliméricos de alto desempeño, es decir, un material que mantiene sus propiedades bajo condiciones extremas de uso. Sin embargo, una de las grandes desventajas y por la que su comercialización no ha tenido un gran desarrollo son sus altos costos de producción.

Las mezclas de polímeros se han utilizado como una opción para mejorar las propiedades de alguno de los polímeros, sin embargo existe el problema de la inmiscibilidad de los polímeros debida a sus altos pesos moleculares, tal es el caso de las mezclas entre el PET y PEN, no obstante dado que éstos poliésteres poseen gran similitud en su estructura, al procesarlos es posible observar una reacción de transesterificación, que es una reacción transmolecular entre los dos, generando con esto que los polímeros se vuelvan parcialmente miscibles, lo que representa un punto de interés tanto en el área de investigación como en el área industrial.

En el área de investigación ofrece una rica opción para estudiar los factores que influyen y permiten la posibilidad de mezclar polímeros, mediante el estudio de las propiedades de las mezclas, tales como: cristalinidad, propiedades térmicas, grado de transesterificación, y la relación que tienen éstas con las propiedades de barrera; por el lado industrial ofrece la opción de fabricar un material con mejores propiedades que reúnan características como respuesta a las exigencias de la actualidad.

En la literatura existe poca información acerca de la reacción de transesterificación entre estos dos polímeros, sin embargo se ha encontrado que el mecanismo de reacción bajo la cual se lleva a cabo este proceso es el de intercambio directo de ésteres. Al igual que en las reacciones orgánicas convencionales hay un grado de avance de reacción, en este caso, el grado de transesterificación representa algo similar y es un parámetro muy importante para determinar en qué proporción se está generando este copolímero y de qué tipo, es decir, si es en bloques o aleatorio, que también tiene un efecto muy importante en las propiedades finales de la mezcla.

En esta reacción se contempla la recombinación de las cadenas, es decir, hay una formación de un copolímero, que actúa como el agente compatibilizante, esta formado por la unión de las unidades de tereftalato con naftalato mediante la parte alifática de los dos polímeros. Lo anterior puede analizarse mediante Resonancia Magnética Nuclear Protónica, esta técnica ha sido utilizada en investigaciones anteriores como herramienta para identificar y cuantificar las mezclas PET/PEN.

Las propiedades finales de una mezcla polimérica son el resultado del efecto de la reacción de transesterificación sobre la compatibilidad, ya que ésta tiene una relación directa con las propiedades físicas y químicas de las mezclas, y por lo tanto la relación de la permeabilidad a gases y las propiedades térmicas, lo cual es tema de este trabajo.

Una de las propiedades importantes de las mezclas es la permeabilidad, que se define como la rapidez con la que pasa un gas o un vapor a través del polímero, proceso en el que intervienen muchos factores, como son la morfología del polímero: el empacamiento de las cadenas, la complejidad de la formación de los grupos laterales, polaridad, cristalinidad, orientación; todos estos factores afectan a la solubilidad y difusividad, y por lo tanto a la permeabilidad, por otro lado también afectan la humedad y presencia de plástificantes.

En general, los elastómeros son los materiales poliméricos más permeables, le siguen los plásticos amorfos y finalmente los menos permeables son los plásticos semicristalinos. Es así como el grado de cristalinidad juega un papel muy importante en la permeabilidad. Si un material es predominantemente amorfo por ser desordenado molecularmente, la formación del volumen libre es mayor, en cambio en un material cristalino el orden es mayor, por lo tanto volumen libre y la permeabilidad son menores. Sin embargo, un material semicristalino, es decir, un material con una parte amorfa conectada con estructuras cristalinas, puede combinar las dos características y tener una permeabilidad intermedia. Estos factores son estudiados mediante modelos matemáticos que permiten establecer la relación que guardan con la permeabilidad del polímero.

En este trabajo se realiza un estudio de la permeabilidad a gases como el oxígeno y dióxido de carbono, además de la solubilidad, difusividad de éstos gases en las películas de las mezclas PET/PEN en diferentes proporciones en peso. Las mezclas se obtuvieron mediante el procesamiento reactivo de los homopolímeros (mezclado en fundido) y posteriormente las películas se hicieron mediante la técnica de moldeo por compresión (fundiendo la mezcla y aplicando presiones elevadas). La finalidad es establecer los factores que controlan el proceso de compatibilidad y su efecto en las propiedades térmicas y de transporte de las mezclas PET/PEN, tales como cristalinidad de la mezcla y grado de transesterificación, así como viscosidad de las mezclas, utilizando herramientas analíticas como Resonancia Magnética Nuclear, Análisis térmico diferencia de barrido y viscosimetría.

Se establecieron los siguientes hipótesis objetivos y metas:

## HIPOTESIS

La permeabilidad al  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  en el Poli(terefalato de etileno) es mayor que en el Poli(naftalato de etileno), hecho que se ha comprobado en estudios realizados anteriormente, de ahí la importancia de mejorar ésta propiedad. Por lo tanto, obteniendo mezclas de éstos dos polímeros mediante procesamiento reactivo se logrará obtener un material que presente mejores características que las del PET obteniendo un material con propiedades intermedias.

Para verificar o descartar la anterior hipótesis, se deberán cubrir los siguientes objetivos:

## OBJETIVOS

- Estudiar las propiedades de barrera en películas obtenidas a partir de las mezclas PET/PEN en diferentes proporciones en peso.
- Determinar el efecto de la variación de la concentración en las películas con el grado de transesterificación y con sus propiedades, permeabilidad y térmicas.

Para cumplir con los objetivos planteados se presentan las siguientes metas:

## METAS

- Obtener la información bibliográfica relacionada a este proyecto que fundamente la investigación.
- Establecer y optimizar la metodología de obtención del procesamiento de las mezclas de los polímeros.
- Establecer el procedimiento óptimo para la obtención de películas de las mezclas reactivas necesarias para su análisis.
- Caracterización térmica y de la microestructura de las películas de mezclas PET/PEN.
- Determinar las propiedades de barrera al  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  de las películas de mezclas PET/PEN.

# CAPITULO

## I

### ANTECEDENTES

---

## CAPITULO I.

### ANTECEDENTES

#### 1. *Poliésteres*

Los poliésteres son una clase de polímeros que en su estructura molecular tienen cadenas hidrocarbonadas que contienen uniones éster, de ahí su nombre. Los poliésteres pueden ser termoplásticos o termofijos, dependiendo de su estructura química<sup>26</sup>. De acuerdo a sus aplicaciones, los poliésteres pueden utilizarse para la fabricación de fibras, películas, laminas, botellas y piezas de ingeniería<sup>7</sup>.

En 1929 Carothers sentó las bases para la fabricación de poliésteres en sus estudios sobre la condensación de compuestos bifuncionales, consiguiendo la síntesis de polímeros lineales. Posteriormente los químicos ingleses J.R. Whinfield y J. T. Dickson, desarrollaron poliésteres con punto de fusión mas alto<sup>25</sup>.

A mediados de los 70's surgen materiales útiles para la elaboración de botellas y envases biorientados, que son utilizados para envasar alimentos que requieren larga vida de anaquel, en los cuales el PET se considera un plástico común, su mayor mercado se encuentra en la industria de los envases. En los años 70's, los poliésteres fueron muy utilizados para la confección de ropa, pero desde entonces se han desarrollado aplicaciones más provechosas para los poliésteres, como la fabricación de botellas plásticas irrompibles que se utilizan como envases de bebidas carbonatadas principalmente<sup>7</sup>.

La síntesis de los poliésteres se da mediante la polimerización por etapas, dichas etapas son independientes entre sí; la primera etapa es la condensación de compuestos bifuncionales, los cuales son principalmente ácidos carboxílicos que contengan grupos  $-\text{COOH}$  (diácidos aromáticos) y grupos alcohol  $-\text{OH}$  (dioles), a partir de esta condensación se obtiene un prepolímero de bajo peso molecular. La siguiente etapa es la policondensación, para obtener el poliéster. Los grupos éster en la cadena de poliéster son polares, donde el átomo de oxígeno del grupo carbonilo tiene una carga negativa y el átomo de carbono del carbonilo tiene una carga positiva.

Las cargas positivas y negativas de los diversos grupos éster se atraen mutuamente. Esto permite que los grupos éster de cadenas vecinas se alineen entre sí en una forma cristalina y debido a ello, den lugar a fibras resistentes<sup>7</sup>. Actualmente el más común de los poliésteres termoplásticos es el Poli(tereftalato de etileno), cuya estructura se muestra en la figura 1.1, y al cual se le conoce como PET. El PET es un plástico que se caracteriza por sus buenas propiedades de resistencia mecánica, transparencia y barrera para gases. Es utilizado para la fabricación de envases para diversos productos, como bebidas gaseosas, aceites comestibles, aguas, conservas, licores y productos en polvo.

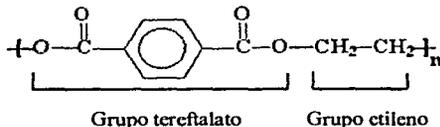


Figura 1.1. Estructura del Poli(tereftalato de etileno) PET

### 1.1. Poli(tereftalato de etileno) (PET): desarrollo y síntesis.

El PET fue descubierto durante la Segunda Guerra Mundial como un polímero termoplástico, basándose en investigaciones del químico norteamericano Wallace Hume Carothers cuando trabajaba para la empresa *Du Pont Nemours Company*. A mediados de los 50's se utilizó para fabricar películas, posteriormente mediante aditivos se logró la fabricación de productos con un alto grado de cristalinidad a los cuales se les llamó C-PET, con estructura cristalina uniforme, más tarde se lograron los grados completamente amorfos llamados A-PET. El inventor que descubrió primero cómo hacer botellas de PET fue Nathaniel Wyeth en Du Pont. Es hermano de Andrew Wyeth, el famoso pintor<sup>7,21</sup>.

Industrialmente el poliéster, se sintetiza empezando con un compuesto llamado dimetil tereftalato, éste se hace reaccionar con etilenglicol a través de una reacción llamada *transesterificación*. El resultado es el bis-(2-hidroxietyl) tereftalato y metanol. Entonces el bis-(2-hidroxietyl)tereftalato se calienta hasta 270 °C, y reacciona para dar el poli(tereftalato de etileno) y, se obtiene etilenglicol como subproducto, este proceso actualmente ya no es utilizado. Existe otro procedimiento para sintetizar el PET por medio de otras reacciones; el ácido tereftálico y el etilenglicol pueden polimerizarse para producir PET cuando se calientan con un catalizador ácido, este proceso es utilizado

actualmente. Es posible sintetizar PET a partir de cloruro de tereftoilo y etilenglicol. Esta reacción es más fácil, pero el cloruro de tereftoilo es más costoso que el ácido tereftálico y es mucho más peligroso. En la figura 1.2 se muestra el esquema de la síntesis del PET.

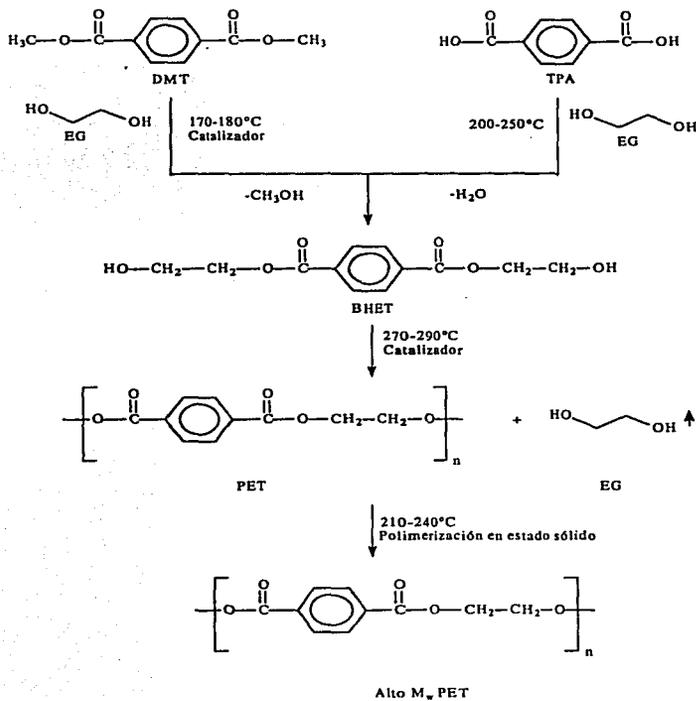


Figura 1.1 Esquema de la síntesis del PET

El dimetil tereftalato es un éster y el etilenglicol es un alcohol. Cuando alcoholes y ésteres se unen, se da la reacción de transesterificación. La reacción de transesterificación es la reacción entre un éster y un alcohol en la cual el grupo -O-R del éster y el grupo -O-R' del alcohol intercambian posiciones, como se ve en el figura 1.3<sup>7</sup>.



Figura 1.3 Mecanismos de transesterificación.

El grupo hidroxietoxi termina en el éster, donde había estado el grupo metoxi, y el grupo metoxi se une a un hidrógeno, donde antes estaba el grupo hidroxietoxi. Esto es lo que ocurre en la primera etapa de la síntesis de un poliéster. El oxígeno es mucho más electronegativo que el carbono, por lo tanto, deja al carbono con una carga parcial positiva, lo cual significa que puede ser fácilmente atacado por un par de electrones que provenga de cualquier parte. Cuando hay un alcohol cerca, como el etilenglicol, los electrones no compartidos del oxígeno del alcohol atraen hacia sí a los electrones. Por lo tanto, un par de electrones del doble enlace carbono-oxígeno se desplaza hacia el oxígeno del carbonilo, creándole una carga negativa. Entre tanto, el oxígeno del alcohol adquiere una carga positiva. Este intermediario realiza un reordenamiento de electrones. El resultado final es que el grupo hidroxietoxi del etilenglicol termina unido al éster y el grupo metoxi del éster es expulsado para formar una molécula de metanol. Y el grupo metoxi y el grupo hidroxietoxi terminan cambiando sus posiciones.

Como el metanol es un subproducto, si la reacción se efectúa a una temperatura lo suficientemente alta, el metanol entrará en ebullición, lo cual es conveniente, no sólo se libera el metanol, sino que el hecho de eliminarlo del medio de reacción, conduce la reacción de transesterificación a altas conversiones. La misma reacción ocurrirá en el otro extremo del tereftalato, de modo que se obtiene el *bis*-(2-hidroxietil)tereftalato, el cual se polimeriza para producir el PET.

## 1.2. Propiedades físicas y químicas del PET.

El PET presenta buena resistencia a la tensión e impacto, relativa baja constante dieléctrica, buena barrera a los gases y humedad, una notable transparencia óptica, buena resistencia térmica y química. Sus propiedades mecánicas mejoran notablemente cuando este material es orientado, esto es, su arreglo estructural es más compacto, lo que significa que las interacciones entre los segmentos son más fuertes dando como resultado una menor movilidad molecular, lo que ocasiona que el material tenga una mayor resistencia. La unión de un anillo aromático a un grupo éster provoca rigidez en las cadenas y por lo tanto poca flexibilidad, esto provoca excelentes propiedades físicas y químicas.<sup>5,6,21</sup>

La poca movilidad molecular reduce el volumen libre entre los segmentos de las cadenas, provocando que los espacios por los cuales puedan penetrar los gases o los vapores de agua sean muy pequeños, ésta es la razón de las buenas propiedades de barrera a gases, principalmente al dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y oxígeno ( $O_2$ ).

Del mismo modo este arreglo estructural le otorga al PET excelentes características térmicas, destacándose su temperatura de fusión dentro de un intervalo de 250-255°C, una temperatura de descomposición termo-oxidativa alrededor de los 350°C, su temperatura de distorsión térmica está entre los 70°C y una temperatura de transición vítrea alrededor de los 78°C.<sup>6</sup>

La transparencia de los productos fabricados con PET están asociados directamente a la cristalinidad del polímero. El PET es amorfo cuando está transparente y cristalino cuando es opaco. Entre 85 y 250°C el PET presenta un estado de transición favorable para que las moléculas del polímero se organicen en forma cristalina. La rapidez de cristalización es muy lenta cerca de éstas temperaturas y es más rápida entre 140°C y 180°C, a 165°C se alcanza un grado de cristalinidad visible en menos de un minuto.

En cuanto a la resistencia química, ésta depende en gran medida del grado de cristalinidad, con la que cuente el material, esto depende en gran parte de las condiciones finales de proceso, es decir, si el polímero después de haber sido obtenido ha sufrido o no un enfriamiento súbito. El PET semicristalino resiste a los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, grasas, éteres y alcoholes. Su desempeño se reduce cuando se usa para contener agua caliente, vapor, ácidos y bases concentradas, hidrocarburos halogenados y cetonas. El PET amorfo resiste a los mismo agentes químicos que el PET semicristalino, salvo que en esta forma si resiste a los hidrocarburos halogenados.<sup>2, 3</sup>

Aún cuando se pueda obtener el PET como pellets\* en estado amorfo o semicristalino, las propiedades pueden generalizarse, sin embargo, las propiedades entre ellos pueden variar significativamente. El PET semicristalino es un termoplástico blanco opaco, posee resistencia mecánica media, pero alta rigidez y dureza. Su resistencia al impacto es baja, sin embargo tiene una buena resistencia a la abrasión. Posee alta absorción de agua, buena resistencia a la fisura por tensión, elevada impermeabilidad a los gases, vapor de agua y aromas<sup>17</sup>.

El PET amorfo es un termoplástico transparente, la claridad óptica que presenta se debe al desorden de las cadenas que lo conforman, lo que permite que toda la luz que incide sobre él pase completa, ya que no hay un empaquetamiento que origine que las longitudes de onda sean reflejadas. En cuanto a su resistencia mecánica, presenta menor rigidez y dureza, pero mejor resistencia al impacto. Su intervalo de temperaturas de uso continuo se encuentra entre  $-40$  a  $60$  °C y en vacío hasta  $100$  °C. Se cristaliza por encima de los  $90$  °C provocando cierta turbidez a menos que se haya orientado o sometido a tratamiento térmico con anterioridad, como es un enfriamiento súbito.

El PET grado ingeniería, suele ser un material quebradizo debido a su estructura cristalina, por lo que su resistencia al impacto es baja, cuando se requiere que esta sea mayor, se recomienda usar modificadores de impacto tales como los policarbonatos, polietileno o elastómeros. Debido a que el PET es relativamente susceptible a la auto oxidación, por tener en su estructura segmentos de ésteres que son fácilmente oxidables, se utilizan agentes antioxidantes para evitar esto. Estos antioxidantes son del grupo amino y se pueden agregar durante la policondensación o la peletización a concentraciones del 1%.

El PET, presenta una baja permeabilidad hacia al oxígeno y al dióxido de carbono, entre otros gases, esta propiedad puede ser mejorada considerablemente cuando el material se somete a un proceso de biorientación, en el cual las cadenas del material se alinean de forma horizontal y vertical, lo que de alguna manera contribuye a que el volumen libre disminuya<sup>24</sup>.

En la industria del envase, esta cualidad permite el desarrollo de botellas para bebidas carbonatadas sustituyendo al vidrio, ya que este material tiene más ventajas principalmente en: seguridad en su manipulación, ligereza y economía. En la tabla 1.2.1 se muestra las propiedades del PET amorfo y cristalino.

---

\* Los pellets, también llamados gránulos, que son pequeñas esferas de aproximadamente 2 mm de diámetro.

PROPIEDAD	Amorfo	Cristalino
Densidad	1.34 g/cm <sup>3</sup>	1.38 g/cm <sup>3</sup>
Absorción de agua	0.16%	0.1%
Resistencia a la Tensión	55 MPa	81 MPa
Elongación Punto de Ruptura	300%	70%
Temperatura de Deflexión		
1.86 MPa	70°C	80°C
0.45 MPa	72°C	115°C
Resistencia Dieléctrica	450 kV/ cm	600 kV/ cm

Tabla 1.2.1. Principales propiedades del PET amorfo y cristalino

### 1.2.1. Aplicaciones del PET.

En 1976 surge un material con el que se elaboraron botellas de 16 onzas, fabricado por una colaboración entre Coca Cola y Monsanto, este material llamado *Lopa* era poli(acrilonitrilo), fué retirado del mercado por *Food and Drug Administration*, siendo reemplazado por botellas fabricadas de PET<sup>21</sup>, permaneciendo hoy en día como su principal aplicación. Las propiedades químicas y físicas del PET permiten que éste tenga un buen desempeño en un gran número de usos. Una de las principales aplicaciones en que este polímero ha sido empleado, es para la fabricación de botellas gracias a sus buenas propiedades de barrera a gases, transparencia óptica y resistencia química, entre los cuales destacan la fabricación de botellas, tarros y frascos para envasar bebidas, alimentos, productos cosméticos y farmacéuticos. En el envasado de alimentos o bebidas, la transparencia óptica juega un papel muy importante, para el punto de vista del consumidor.<sup>16</sup>

La presentación en forma de película, ha tenido un remarcado éxito comercial que se debe a la combinación de cualidades tales como tenacidad, durabilidad y excelentes características eléctricas. Además de tener una buena estabilidad hidrolítica, química, térmica y baja permeabilidad a la humedad y gases, lo convierten en un material apropiado para incursionar en aplicaciones tan diversas como cintas magnéticas, sistemas de aislamiento eléctrico ó como material de empaque.<sup>21,24</sup>

Su principal uso es como empaque de productos que son muy sensibles a la humedad como los dulces, galletas, fármacos, reactivos y polvos para preparar bebidas. En el sector industrial cubre una amplia variedad de películas: listones para la transferencia térmica, ventanas para celdas solares, lentes de seguridad, etiquetas, cintas adhesivas de contacto.

También puede ser utilizado en películas para proyectores, microfichas, dibujo y para la fabricación de películas fotográficas.<sup>22</sup>

Las fibras hechas a base de este material, presentan buena resistencia mecánica, por lo que se emplea principalmente en la elaboración de telas tejidas y cordeles, partes para cinturones de seguridad, hilos de costura y refuerzos de llantas. Por su baja elongación y alta tenacidad, se utilizan en refuerzos para mangueras, en partes de bicicleta, botones, broches, etc. Su resistencia química le permite ser usado en cerdas de brochas para pinturas y cepillos industriales.<sup>21</sup>

A pesar de la enorme variedad de aplicaciones en las que PET es utilizado, existen condiciones de uso en las cuales este material no cuenta con un rendimiento del todo satisfactorio. Por ejemplo, existen alimentos que deben ser envasados en caliente, aplicación que no puede cubrir el PET, ya que cuando se le somete a temperaturas mayores a su  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) pierde su estabilidad mecánica, se colapsa, esto se debe a que su resistencia térmica se abate, lo que trae como consecuencia que bajo esas circunstancias el material se reblandece perdiendo su forma original debido a que las cadenas poliméricas del poliéster empiezan a moverse o vibrar por el efecto de la temperatura sobre ellas; otro ejemplo son las bebidas altamente carbonatadas, dichos alimentos requieren de envases con altas propiedades de barrera (baja permeabilidad), el PET en éste caso tampoco muestra un buen desempeño.

Estado Físico	Propiedades	Aplicación
Amorfo	De 0 a 5% de cristalinidad, permanece claro a una temperatura de 67°C	Empaques
Amorfo orientado	De 5 a 20% de cristalinidad, permanece claro a una temperatura de 73°C	Botellas
Cristalino	De 25 a 35 % de cristalinidad, se presenta opaco a una temperatura de 127°C	Bandejas para comida
Cristalino orientado	De 35 a 45% de cristalinidad , permanece claro a una temperatura de entre 140 y 160°C	Películas

Tabla 1.2.2. Aplicaciones del PET según su estado físico<sup>22</sup>

### 1.2.2. Importancia comercial del PET.

Gracias a sus bajos costos de producción, el PET es en la actualidad uno de los poliésteres termoplásticos de mayor demanda comercial, razón por lo que se produce en grandes volúmenes. Su demanda se incrementa

considerablemente en el mundo año tras año, por ejemplo, en 1999 la producción mundial en todos las presentaciones de PET alcanzó las 25,205,000 de toneladas. Una de las principales aplicaciones del PET, la fibra, alcanzó el 65% de esta cantidad, después el sector de los envases tuvo un 25 %, y finalmente las películas, piezas de ingeniería y las láminas constituyen el 10 % restante.

De acuerdo con los pronósticos hechos por especialistas del grupo Tecnon Ltd para el año 2007 se espera que el consumo alcance casi las 41,000,000 de toneladas, proyección basada en la futura sustitución de materiales que tradicionalmente se usan en diversas áreas industriales.

En el sector de resinas para envasado, la producción mundial en 1999 fue de 5.8 millones de toneladas. La demanda por región estuvo dominada por América del Norte con 2.4 millones de toneladas, 0.365 en América del Sur, 1.7 para el Oeste y Este de Europa, y el resto para Asia, África y Japón. En el caso de México el consumo fue de 290,000 toneladas anuales aproximadamente.<sup>1</sup> En el año 2001 se alcanzó la capacidad instalada para la elaboración de este material, que hasta ese año se tuvo por lo que es necesario aumentar ésta para abastecer a este mercado.

En los mercados internacionales, también se espera que el consumo de la resina para la fabricación de envases siga aumentando, tal es el caso de las regiones del mundo donde todavía el agua purificada se sigue envasando en recipientes de policarbonato y vidrio. En estas zonas se espera que haya pronta sustitución de estos materiales por PET.

Se prevé que para el período 2001-2007 haya un crecimiento del 8.2% anual en el consumo mundial de envases, con lo cuál se alcanzaría una demanda global de 12 millones de toneladas, por lo que se tendrá que aumentar la capacidad productiva en más de 5 millones de toneladas lo que equivale a instalar más de 30 nuevas plantas.<sup>1</sup> Las perspectivas del incremento en la producción y consumo del PET, específicamente en resinas para empaques, convierten a este poliéster en uno de los más importantes termoplásticos, resaltando su enorme impacto económico, aunado también a que en los últimos años se ha impulsado la reutilización de este material colocando a este como el de mayor índice de reciclamiento del mundo.<sup>17</sup>

En lo que respecta a México, el PET es el material polimérico de mayor consumo en los últimos 15 años ya que representa actualmente el 10% del total de plásticos industriales y se espera que su demanda siga aumentando. La segmentación del mercado del PET en México esta dominado por los envases para bebidas carbonatadas, donde alcanzó en 1998 el 61.2% de la producción total, en este caso dominan los envases no retornables con un 42.1% seguidos de los

---

retornables con un 19.1%. Esto ha convertido a México en uno de los principales productores y consumidores de envases principalmente para las bebidas carbonatadas en mundo.

### 1.3. El 2,6-Poli(naftalato de etileno) (PEN) : desarrollo y síntesis.

El 2,6-Poli(naftalato de etileno) (PEN) es un poliéster que fue sintetizado casi en la misma década en la que fue obtenido el PET, esto es alrededor de 1957, sin embargo debido a los diferentes problemas que se presentaron para lograr su obtención industrial, su investigación y desarrollo se estancó durante mucho tiempo. Sin embargo, este polímero que combina en su estructura la rigidez de un anillo naftálico con la flexibilidad de un grupo alifático de cadena corta ha sido nuevamente comercializado.

Su estructura química le confiere características físicas y químicas superiores al Poli(tereftalato de etileno) (PET), éste último posee una gran demanda y es ampliamente utilizado en todo el mundo en una gran variedad de aplicaciones.

El PEN supera muchas de las propiedades al PET. Por ejemplo, en la barrera al oxígeno y dióxido de carbono es cuatro veces más impermeable, por lo que puede sustituir a este último en fabricación de envases para el llenado de bebidas altamente carbonatadas. Su mayor estabilidad dimensional y térmica le permite ser utilizado para el llenado en caliente de alimentos o bebidas; además de su módulo de Young permiten la fabricación de películas flexibles de alta calidad que pueden ser usados en la industria fotográfica, de audio y vídeo, al igual que en la eléctrico-electrónica.<sup>9</sup> sin embargo una de las principales razones por las cuales el uso de PEN no se ha comercializado es el alto costo de producción del monómero del que parte.

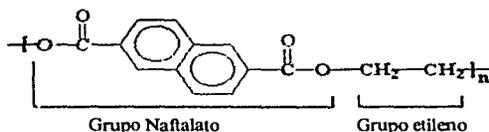


Figura 1.3.1. Estructura química del PEN.

El monómero principal que es utilizado en la síntesis del PEN, es el 2,6-naftalato de dimetilo, el 2,6-NDC, el cuál es muy caro, su precio es de cuatro a cinco veces más alto en comparación con los que se usan para producir al PET. Amoco Chemicals Inc, fue una de las primeras empresas que en 1994 comenzaron a producir los monómeros de partida en la

síntesis de PEN, el ácido 2,6-naftalendicarboxílico ( 2,6-NDA) y el 2,6-naftalato de dimetilo (2,6-NDC). En 1998 la producción de este compuesto alcanzo las 27,000 toneladas. En 1997 la empresa *Eastman* construyó la primera planta en el mundo que produciría en forma continua PEN con una capacidad de 10,000 toneladas métricas, usando como monómero de partida al 2,6-NDC.<sup>10</sup>

Este poliéster puede ser sintetizado mediante dos rutas, una vía esterificación directa y la otra por un proceso de intercambio de ésteres. Aunque también puede obtenerse por medio de un proceso interfacial, sin embargo no es utilizado ya que el PEN es poco soluble en los disolventes que se emplean para este método como la dimetilformamida, lo que provoca que el polímero formado precipite tan pronto como es formado y de esta manera inhibe la reacción impidiendo obtener un producto de alto peso molecular.<sup>11</sup>

Aunque se puede obtener el PEN de alto peso molecular a partir del proceso de esterificación directa, sin embargo la calidad del ácido 2,6-naftalendicarboxílico ( 2,6-NDA ) no es la adecuada ya que comercialmente se produce con una pureza menor al 95%, este factor influye en la calidad final del producto. De esta forma el proceso de transesterificación es generalmente preferido para producirlo, el monómero que se usa para este fin es el 2,6 naftalato de dimetilo (2,6-NDC) que alcanza una pureza cercana al 98%.<sup>11</sup>

Al igual en la producción de PET, en la elaboración de PEN se tiene que pasar por dos etapas, una donde se forma el oligómero naftalato de 2,6-bis-(hidroxietilo) (BHEN) resultado de la transesterificación entre el 2,6-DMN con etilenglicol y una segunda etapa donde ya se forma el PEN a través de la policondensación del precursor a elevadas temperaturas y presión reducida.<sup>11</sup>

Los catalizadores empleados para la formación del oligómero BHEN, son sales organometálicas de Pb, Zn, Co, Mg, Ni, y Ti siendo el más activo de todos ellos el Pb. Para la etapa de policondensación se emplean complejos organometálicos de Bi y Sb, de esta manera el tiempo requerido para esta etapa deberá ser ajustado con la cantidad de catalizador empleado para minimizar la degradación del PEN a largos periodos de reacción.

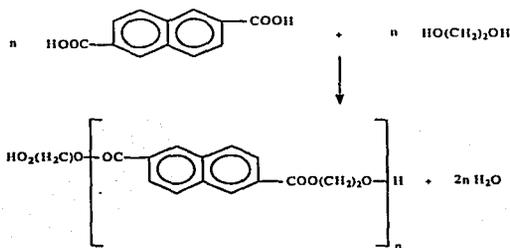


Figura 1.3.2. Esquema de reacción en la formación de PEN a partir del 2,6-NDA.

#### 1.4. Propiedades físicas y químicas del PEN.

Las características superiores que tiene el PEN sobre el PET, se debe principalmente a su arreglo estructural, ya que el PEN tiene un segmento naftálico en sus cadenas, lo que implica que la libre rotación de los segmentos alifáticos dentro de esta misma esté restringida por la presencia de éste, provocando que la cadena sea más rígida. Esta rigidez de las cadenas le confieren al PEN buenas propiedades mecánicas, lo que se refleja en una alta resistencia a la tensión y un alto módulo de Young, también en una baja elongación. Por ejemplo, en la fabricación de cintas para audio y video estas características les proporcionan una mayor fidelidad durante la reproducción.<sup>11, 12</sup>

El PEN, posee una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) alrededor de los 124°C y una temperatura de fusión entre los 262-273°C. Su desempeño a elevadas temperaturas permite el llenado en caliente sin presentar problemas de distorsión de pared. Este material soporta temperaturas de llenado hasta de 98°C, exhibiendo encogimientos de menos del 1% siendo adecuados para fabricar envases que contengan productos que requieran ser sometidos a procesos de esterilización o pasteurización.<sup>3</sup> La estabilidad dimensional, es un parámetro que depende de las características térmicas del material, favorablemente el módulo del PEN permanece bajo especialmente alrededor de los 100°C, esto implica una estabilidad térmica mayor.<sup>11</sup>

En su estructura molecular, el PEN posee grupos funcionales éster, lo que implica que este material es susceptible a la hidrólisis, sin embargo, tiene cuatro veces más resistencia a la hidrólisis que el PET. Asimismo este

poliéster es resistente a la mayoría de disolventes excepto al ácido sulfúrico, nítrico y clorhídrico concentrados, lo que implica que su variedad de aplicaciones sea más grande.<sup>11, 12</sup>

Con respecto a la barrera de gases, el PEN es también superior al PET, su permeabilidad al vapor de agua, O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> es cinco veces mayor, lo que lo convierten en un potencial material para el envasado de bebidas altamente carbonatadas y alimentos en general<sup>21</sup>. Otra característica de este polímero es su comportamiento frente a los rayos UV, bajo estas circunstancias el PEN bloquea la luz en una longitud de onda por debajo de los 380 nanómetros, lo que quiere decir que tiene mucho mejor estabilidad frente a los rayos del sol que el PET.<sup>11, 12</sup> La permeabilidad del PEN muestra que su estabilidad térmica es mejor que la del PET, manteniendo su valor normal para nitrógeno hasta los 65°C. En el caso del dióxido de carbono muestra una variación menor con respecto al PET. Las propiedades de barrera mejoradas del PEN, lo hacen adecuado para producir envases pequeños<sup>29</sup>.

PROPIEDAD	VALOR
Temperatura de transición vítrea (°C)	124
Temperatura de fusión (°C)	265
Resistencia a la deflexión térmica (°C)	160
Módulo elástico (M Pa)	265
Elongación a la ruptura (%)	80
Resistencia a la tensión (Pa × 10 <sup>-3</sup> )	60
Permeabilidad al CO <sub>2</sub> (g/m <sup>2</sup> , 24 hr)	3.70
Permeabilidad al O <sub>2</sub> (g/m <sup>2</sup> , 24 hr)	0.80
Permeabilidad al vapor (g/m <sup>2</sup> , 24 hr)	6.70

Tabla 1.4.1. 1. Principales propiedades del PEN

#### 1.4.1. Aplicaciones Potenciales del PEN.

Dado que el PEN tiene propiedades térmicas, mecánicas, de barrera a gases además de una resistencia química superior al PET su variedad de aplicaciones desde luego crece. En el sector de envases ofrece una variedad de ventajas, por ejemplo, su transparencia óptica, resistencia química, alta estabilidad térmica y una alta barrera al O<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>, de esta manera se puede usar en envases para alimentos, bebidas carbonatadas, cervezas. En general, las aplicaciones del PEN son para productos que deben ser envasados en sistemas de llenado en caliente, aunado a su protección contra los rayos UV.<sup>10, 29, 30, 31</sup>

Las películas de PEN, pueden ser utilizadas para soldar sobre ellas partes electrónicas, las cuales deben soportar temperaturas de hasta 260°C durante un período de 10 segundos, también pueden ser utilizadas en capacitores, para encapsular celdas solares y placas para identificación con código de barras. En audio y video, la tendencia a la miniaturización ha forzado el desarrollo de especímenes más delgados, permitiendo mayor duración de éstas en los cassettes de tamaño estándar. Un proceso similar está sucediendo en la industria de películas fotográficas, donde existe la necesidad de producir cartuchos de película más compactos para cámaras de menor tamaño.<sup>3,14</sup>

En la figura 1.4.1.1, se muestran algunas diferencias en las propiedades de películas de PET y PEN

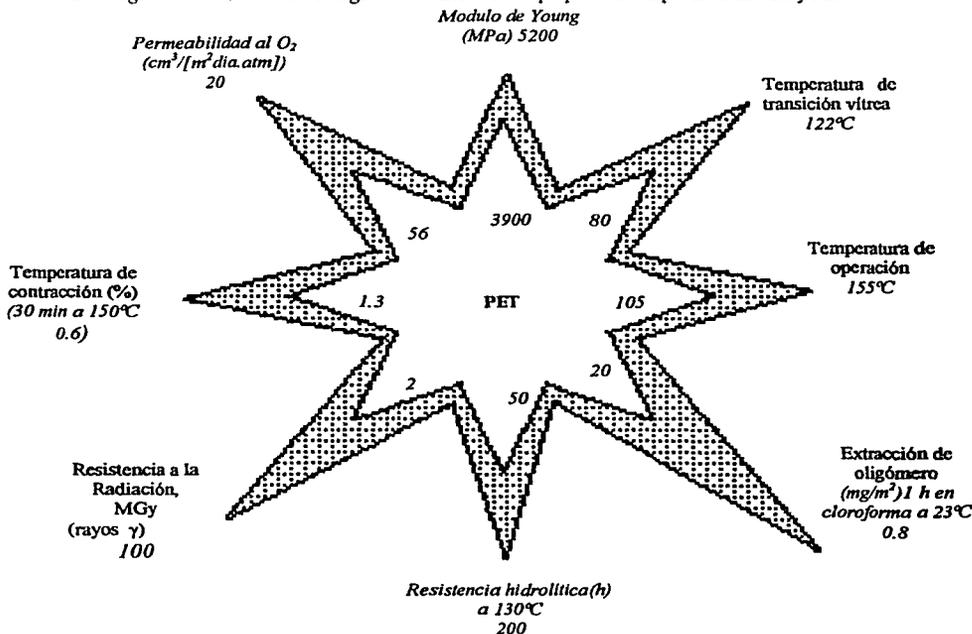


Figura 1.4.1.1. Comparación de propiedades entre PEN y PET<sup>31</sup>.

### 1.5. Las mezclas poliméricas y su importancia en el desarrollo de nuevos materiales.

La idea original de obtener un mayor rendimiento de un polímero mediante las mezclas fue concebida por Thomas Hancock, quien mezcló caucho natural con gutta percha obteniendo una mezcla que tuvo una fácil aplicación para

la fabricación de ropa impermeable<sup>1</sup>. Las mezclas poliméricas tienen gran importancia comercial, ya que pueden ofrecer propiedades o un balance de propiedades con las que no cuenta un solo polímero<sup>4</sup>.

Una mezcla polimérica, puede estar formada por una combinación de polímeros ó copolímeros, ya sea miscibles ó inmiscibles; si la mezcla es inmisible se pueden someter a métodos de compatibilización, el cual es un proceso de modificación de las propiedades de superficie creando una *aleación* polimérica. Para entender las propiedades de las mezclas poliméricas mediante la termodinámica, es necesario estudiar el comportamiento de éstas<sup>1</sup>.

Los métodos para detectar la miscibilidad entre dos polímeros son variados, por ejemplo se puede determinar por medio de un diagrama de fases, midiendo las propiedades termodinámicas o en algunos casos por su apariencia física. Existe un método que es ampliamente usado para este fin, en el cual se observa la dependencia de la concentración con la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la presencia de dos  $T_g$ 's se toma como un indicativo de inmiscibilidad y una  $T_g$  como de miscibilidad.

La enorme importancia comercial que en los últimos años han alcanzado las mezclas poliméricas, ha permitido no solo el desarrollo de nuevos materiales sino que además ha traído consigo un desarrollo tecnológico igual, al grado de que diversas empresas incluso ya han patentado varias de éstas. En el caso del PET, ya han sido patentadas algunas mezclas; por parte de la empresa *General Electric Co*, una mezcla con PBT (Polibutílen tereftalato) cuyo producto se llama Valox 800; también *Dupont* ha patentado un producto llamado comercialmente Zytel-ST, que es una mezcla de PET con pequeñas cantidades de un elastómero poliolefínico<sup>1</sup>.

Existen diversas formas por las cuales puede obtenerse una mezcla polimérica, sin embargo, solo una de ellas es la más utilizada por razones económicas, el mezclado mecánico, que puede hacerse mediante equipos convencionales de procesamiento de polímeros tales como extrusores, inyectores o cámaras de mezclado. Para obtener una excelente mezcla polimérica los equipos de procesamiento deben cumplir con lo siguiente: uniformidad en el campo de esfuerzos al corte y elongacionales; control flexible de temperatura, presión y tiempo de residencia; capacidad para homogeneizar líquidos con grandes diferencias en propiedades reológicas; eficiente homogeneización antes de la degradación y flexibilidad para cambiar los parámetros de mezclado. De ahí que las mezclas poliméricas se constituyan hoy en día como un importante factor para mejorar diversos materiales cuyo rendimiento no es adecuado en ciertas condiciones de uso<sup>1</sup>.

### 1.6 Criterios termodinámicos para la determinación de la miscibilidad de las mezclas poliméricas.

En una mezcla polimérica hay presentes dos ó más polímeros o copolímeros, éstas a su vez pueden clasificarse en función de la homogeneidad que presenten. Son miscibles cuando son homogéneas a nivel molecular, lo que está asociado con el valor negativo de la energía libre de mezclado, esto es,  $\Delta G_m \approx \Delta H_m \leq 0$ , cuando son inmiscibles estos valores son positivos. La miscibilidad de una mezcla polimérica es definida en términos del equilibrio termodinámico, el cual se considera dentro de los intervalos de variables independientes (temperatura, presión, peso molecular, estructura de la cadena, etc) bajo las cuales la energía de mezclado es negativa. La condición para que  $\Delta G_m < 0$  pueda existir es que el valor del coeficiente de interacción polímero-polímero,  $\chi_{12}$ , sea negativo<sup>1</sup>.

Es importante destacar que la miscibilidad observada esta dada para un par de polímeros los cuales muestran un comportamiento diferente al mismo polímero en condiciones diferentes <sup>1</sup>. La miscibilidad de mezclas poliméricas tiene una gran importancia comercial, en la que intervienen varios factores, las cuales se mencionan a continuación en orden de su importancia comercial<sup>4</sup>:

- *Polaridad.* Refiriéndonos a la similitud de la estructura de los polímeros, entre mayor sea esta similitud es más fácil encontrar miscibilidad en los polímeros.
- *Atracción de grupos.* Es fácilmente que ocurra la miscibilidad cuando existen grupos en donde hay transferencia de carga, ion-dipolo, puentes de hidrógeno, aductos donador-aceptor o metales de transición.
- *Peso Molecular.* Polímeros que poseen pesos moleculares similares, son más miscibles que en aquellos en donde sus pesos moleculares son muy diferentes. Por otro lado, polímeros con pesos moleculares bajos generan un mayor grado de azar, generando con esto un aumento en la entropía lo cual favorece la miscibilidad.
- *Relación polímero/polímero.* Es posible que algunos polímeros sean solubles en otros, en ciertas cantidades específicas.
- *Cristalinidad.* Cuando un polímero forma cristales, se produce un sistema de dos fases, lo que genera importantes consecuencias en la compatibilidad. Cuando los dos polímeros en la mezcla forman cristales se genera otra fase en el sistema, formando dos fases cristalinas.

- Para describir la miscibilidad de mezclas poliméricas termodinámicamente, en la ecuación clásica de Huggins-Flory la energía libre de mezclado se puede expresar como en la ecuación 1.6.1, en donde  $R, T, V, \phi_i$  son respectivamente: la constante de los gases, temperatura, volumen molar del sistema y fracción molar del componente  $i = 1, 2$ . el parámetro de interacción,  $\chi'_{12}$ , contiene la parte entálpica y entrópica, por lo tanto esta relacionado con la temperatura y con la fracción volumen<sup>1</sup>.

$$\Delta G_m / RTV \cong \chi'_{12} \phi_1 \phi_2 \quad (1.6.1)$$

En el diagrama 1.6.1 se muestra la magnitud relativa y la dependencia con la temperatura para mezclas poliméricas. La razón por la cual el equilibrio termodinámico puede ser alcanzado depende de las fuerzas termodinámicas, de los coeficientes de interacción polímero-polímero, de las fuerzas reológicas y la difusividad.

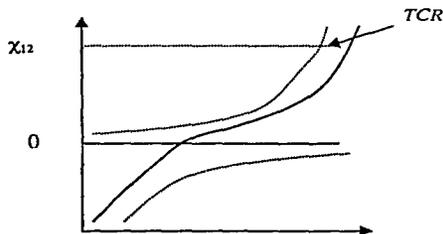


Diagrama 1.6.1 T

En el diagrama 1.6.1 el punto TCR indica una temperatura crítica reducida, cuando la temperatura del sistema es menor que el punto TCR la mezcla es miscible, por ejemplo, para mezclas poliméricas la miscibilidad desaparece en el calentamiento por encima del punto TCR. Hay mezclas poliméricas que por encima de este punto llegan a un estado de miscibilidad lo que depende de la cinética de la separación de fase la etapa de un posterior proceso de enfriamiento<sup>1</sup>.

Los métodos utilizados para la detección de la miscibilidad de mezclas poliméricas se discutirán más adelante, sin embargo en la mayoría de los casos los diagramas de fase de  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$  o  $\chi_{12}$  generalmente se pueden tomar como una medida de la miscibilidad aparente. La mayoría son gráficas de la composición dependiendo de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ .

Una parte importante de la termodinámica de mezclas poliméricas es la relación con las propiedades de interfase. La adición de un tercer ingrediente a una mezcla polimérica, se asemeja a un tensoactivo en una mezcla de agua-acetite. Puesto que el equilibrio termodinámico no considera la dispersión ni el tamaño de las fases, se puede estimar los efectos de compatibilización en la interfase; existen tres razones para esto: a) la polidispersidad de los tres ingredientes afecta a la miscibilidad del compatibilizador, b) se observa frecuentemente formación de miscelas dentro de una de las fases, y c) la velocidad de equilibrio es más lenta en comparación al bajo peso molecular del tensoactivo.

La termodinámica de mezclas poliméricas muestra dos tipos de morfología, la primera observada en la dinámica de separación de fases. El segundo tipo de morfología es controlado por el equilibrio termodinámico, en donde el tamaño y forma de las fases es determinante para la minimización de la energía total del sistema.

Los métodos que se utilizan para el estudio de la miscibilidad de mezclas poliméricas se dividen en tres grupos, los cuales son: métodos de equilibrios de fases, medición de parámetros de interacción polímero/polímero y pruebas indirectas de compatibilidad. Estos métodos de estudio, los cuales se mencionan a continuación, involucran técnicas analíticas, tales como, microscopía, espectroscopía, análisis térmicos, mecánicos, dieléctricos y de difracción. Dependiendo de la morfología del polímero, se utilizan éstas diferentes tipos de técnicas analíticas, las cuales se muestran en el diagrama 1.6.2.<sup>1</sup>

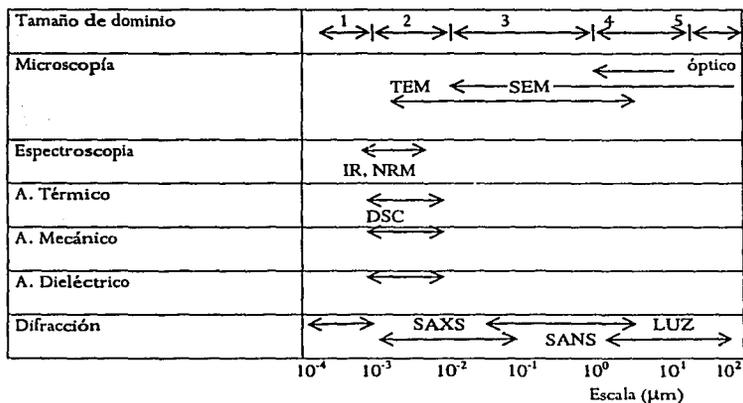


Diagrama 1.6.2. Técnicas analíticas

- *Métodos de equilibrio de fases.*

En mezclas poliméricas comercialmente importantes de alto peso molecular la entropía combinatoria de mezclado es despreciablemente pequeña, y la contribución del volumen libre incrementa la energía libre de mezclado. Como resultado, la miscibilidad depende también de interacciones específicas o repulsiones intramoleculares. Estas interacciones específicas son responsables de la miscibilidad, tales como, puentes de hidrógeno, momentos dipolar, presencia de grupos fenilos, transferencia de carga, interacciones ácido-base (de Lewis) o iónicas<sup>1</sup>. Todos ellos contribuyen al calor de mezclado.<sup>1</sup>

Este método es rápido y fácil de usar, es aplicable a ampliar intervalos de condiciones de temperatura y presión. Es utilizado en la identificación de miscibilidad, baja compatibilidad de mezclas poliméricas. Sin embargo ésta técnica no puede sustituir a los diagramas de fases, no determina los efectos del peso molecular ni su distribución, la extensión de cadenas largas o cortas, la estereoquímica y la distribución de secuencias isoméricas.

El método de dispersión de luz, es aplicable solo a sistemas homogéneos, este método ha sido utilizado principalmente para equilibrio de fases en soluciones. Otro método de análisis es la velocidad ultrasónica, la cual es una herramienta de investigación para estudiar la estructura molecular y macroscópica de polímeros líquidos y sólidos.

- *Medición de los parámetros de interacción polímero/polímero.*

Se basa principalmente en tres tipos de radiación, en donde sólo la difracción de luz y los rayos X han sido utilizados directamente para la determinación de equilibrio de fases. Los parámetros de interacción polímero/polímero, son indicadores de miscibilidad.

La formación de cristales en mezclas poliméricas es un punto muy importante a estudiar, dicho proceso puede ser vinculado a la fusión de los cristales de los polímeros puros,  $T_m^0$  mediante la ecuación 1.6.3, ésta fue demostrada por Nishi y Wang en 1975.<sup>1</sup>

$$\left(1/T_m\right) - \left(1/T_m^{(0)}\right) = -\left(RV_{2U}/\Delta H_{2U}V_{1U}\right)\left[\ln\phi_2/m_2 + \left(m_2^{-1} - m_1^{-1}\right)\phi_1 + \chi_{12}\phi_1^2\right] \quad (1.6.3)$$

en donde los subíndices 1 y 2 indican al polímero y diluyente respectivamente (soluto y solvente), el subíndice  $u$  el valor por mol de unidades poliméricas,  $m$  es el grado de polimerización,  $V$  es el volumen molar,  $\Delta H = \Delta H_i$  y  $\chi_{12}$  es el parámetro de interacción polímero/polímero. Esta relación es válida en los siguientes casos:

1. Los cristales están en equilibrio.
2. El proceso de fusión se lleva a cabo en condiciones cercanas al equilibrio.
3. El segundo componente no modifica la morfología de la red cristalina, y
4. El segundo componente no sufre un cambio de fase.

• *Métodos indirectos.*

Uno de los métodos indirecto para determinar la miscibilidad de una mezcla polimérica es mediante análisis térmico, en donde se determina el valor de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ . En los polímeros la transición vítrea esta asociada al movimiento de los segmentos de cadena. Se ha observado que el valor de la  $T_g$  depende de la morfología, ya que la secuencia de distribución influyen directamente en el comportamiento de la  $T_g$ , por lo que un solo dato de  $T_g$  no es medida de la miscibilidad, solo el estado de dispersión, hecho comprobado por Shutz y Young en 1980, Y Bonardelli Et al, en 1986<sup>1</sup>.

Existen varias ecuaciones que relacionan a la  $T_g$  con la composición. En la ecuación 1.6.4, propuesta en 1978 por Couchman,  $W_i$  y  $T_{gi}$  representan la fracción peso y la temperatura de transición vítrea respectivamente del polímero  $i$  en la mezcla.

$$\ln T_g = [\sum w_i \Delta C_{pi} \ln T_{gi}] / [\sum w_i \Delta C_{pi}] \quad (1.6.4)$$

El símbolo  $\Delta C_{pi}$  designa el incremento de la capacidad calorífica de la muestra, la cual se asume como independiente de la temperatura. La ecuación 1.6.4, se derivó para mezclas miscibles considerando la contribución entrópica de los componentes puros y faltando la entalpía de mezclado. Estas relaciones son formulas empíricas, como se muestra en la ecuación 1.6.5 de Gordon-Taylor en 1952, vuelta a derivar por Wood en 1958.<sup>1</sup>

$$\sum w_i \Delta C_{pi} (T_{gi} - T_g) = 0 \quad (1.6.5)$$

para un sistema de dos componentes se muestra la ecuación (1.6.6)

$$w_1 (T_{g1} - T_g) + k w_2 (T_{g2} - T_g) = 0 \quad (1.6.6)$$

donde  $k$  puede ser usado como un parámetro empírico de la medida de la miscibilidad.

$$\sum w_i (1 - T_g / T_{gi}) = 0 \quad (1.6.7)$$

$$(\ln T_g) / T_g = \sum (w_i \ln T_{gi}) / T_{gi} \quad (1.6.8)$$

La ecuación 1.6.7 es conocida como ecuación de Fox (1956), la ecuación 1.6.8 fue derivada por Utracki y Jukes en 1984, estas ecuaciones aunque muestran la  $T_g$  en función de la concentración encuentran ciertas limitaciones, para lo cual se introdujeron parámetros empíricos. Estos parámetros son calculados utilizando valores de datos experimentales de  $T_g$  contra composición<sup>1</sup>.

Experimentos realizados por Rodríguez Parada y Percec, en 1986, indican la existencia de mezclas miscibles con  $T_g$  mayores que cualquiera de sus componentes, lo cual sugiere una reducción de la miscibilidad molecular y la fracción del volumen libre causado por fuertes interacciones intermoleculares<sup>1</sup>.

Recientemente se propusieron dos parámetros empíricos por Kwei en 1984 y Kwei et al en 1987, en la ecuación 1.6.8. De acuerdo con los autores los parámetros de interacción, pueden estar relacionados con las fuerzas intermoleculares originadas en la estructura del polímero.

Otros autores mencionan la importancia de la amplitud de la transición vítrea,  $T_g$  con la miscibilidad de las mezclas. Freid et al en 1978, determinaron una amplitud de 6°C para polímeros puros, 10°C para mezclas miscibles, y 32°C para mezclas aproximadamente inmiscibles; pero Alexandrovich en 1978 reportó que también la inmiscibilidad depende de la composición, pero también depende de la diferencia de las  $T_g$  de los dos polímeros  $\Delta T_g = T_{g1} - T_{g2}$ . El método DSC es recomendado para sistemas en los que se cumple esta relación:  $\Delta T_g \leq T_g \approx 20^\circ\text{C}$ <sup>1</sup>.

Los métodos espectroscópicos, los cuales actualmente tienen una gran importancia en el estudio de las mezclas poliméricas, incluyen Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Espectroscopía de Infrarrojo. El uso de RMN está basado en los lentos movimientos moleculares, en la conformación de la cadena principal, ya que la  $T_g$  está relacionada con los movimientos de cadena, y con la morfología.

El método de RMN de alta resolución en soluciones poliméricas ha sido utilizado para determinar la composición y estructuras de macromoléculas, como resultado por ejemplo, de una reacción entre dos polímeros.

Este método se aplica a soluciones de mezclas de polímeros en una mezcla binaria de solventes que no interactúan, ya que se pueden calcular las interacciones entre grupos específicos del soluto (polímero) y los dos solventes, así la información obtenida es utilizada para explicar los mecanismos de interacción entre las mezclas poliméricas.

En estudios realizados anteriormente, los parámetros utilizados para la determinación de la miscibilidad polímeros/polímero, son los tiempos de relajación del spin. Existen dos tipos de energía de transferencia, la transferida entre átomos de la misma molécula o hacia el solvente, y la transferida entre núcleos vecinos.

La Espectroscopía de Infrarrojo ha sido utilizada ampliamente para el estudio de las mezclas poliméricas, utilizando para la identificación de los mecanismos de interacción específica en mezclas de polímeros y también en la caracterización y diferenciación de cadenas de macromoléculas en estado sólido de mezclas hechas por co-extrusión.

La microscopía de electrón cuya amplia resolución permite medidas mejores que  $1\text{Å}$ , es utilizado en mezclas poliméricas no solo para determinar la miscibilidad de éstos, sino principalmente para el estudio de la morfología, la cual esta dividida en tres categorías: microscopía óptica (OM), microscopía de electrón de barrido (SEM) y microscopía de electrón de transmisión (TEM)<sup>1</sup>.

### 1.6.1 Estudios realizados sobre las mezclas PET/PEN.

Las mezclas poliméricas tienen gran importancia comercial, ya que por medio de ellas se puede llegar a obtener mejores propiedades de servicio que las que ofrece un solo polímero<sup>4</sup>. Debido a la superioridad de propiedades físicas y químicas del PEN sobre el PET, recientemente se han realizado investigaciones sobre sus mezclas y copolímeros, estudiando la combinación de propiedades de los dos homopolímeros, con el fin de obtener un material con características intermedias de ambos, con la ventaja de que el PET por ser un polímero más barato y de fácil procesamiento, sea la base de un nuevo material, con una cantidad mínima necesaria de PEN para el mejoramiento de las propiedades del PET creciendo más su importancia comercial, pero sin hacerlo un material demasiado costoso.

Stephen et al<sup>12</sup>, obtuvieron mezclas con diferentes grados de transesterificación de PET deuterado con PEN, a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. Mediante la técnica de dispersión de neutrones de ángulo bajo, conocido como SANS (small-angle neutron scattering) por sus siglas en inglés, y la técnica de RMN para obtener energía de

activación, se encontró una dependencia de la energía de activación con la composición, siendo asociados valores bajos con un alto contenido de PET en la mezcla, en concentraciones mayores de 0.5 fracción en peso observaron un valor asintótico de 160 KJ/mol. Los resultados de las dos técnicas reportan los mismos procesos cinéticos<sup>12</sup>.

Las mezclas PET/PEN han sido estudiadas desde el punto de vista del efecto de la orientación por McGonigle et al, mediante la obtención de películas por el método de disolución de los homopolímeros. Las películas fueron orientadas biaxialmente (orientadas en una dirección y posteriormente reorientadas en una nueva dirección), para obtener un ordenamiento ortogonal de los grupos aromáticos y fases cristalinas. Se realizaron pruebas de permeabilidad a gases entre los cuales a oxígeno y dióxido de carbono. Encontraron que las interacciones entre el polímero y el gas penetrante aumenta en una exposición al CO<sub>2</sub>; y que la solubilidad decrece cuando aumenta la orientación de las películas. Reportan datos de coeficientes de permeabilidad, solubilidad y difusividad; también estudian el efecto de la reducción del volumen libre con la morfología (el grado de cristalinidad)<sup>15</sup>.

Se han realizado estudios reológicos, análisis térmico, propiedades mecánicas y morfología de mezclas PET/PEN por Mutsumasa et al<sup>16</sup>. Las mezclas de los homopolímeros se realizaron mediante la técnica de mezclado en fundido, variado la relación del contenido de cada uno. Reportan que el comportamiento reológico de la mezcla PET/PEN es parecido al comportamiento que presentan los homopolímeros y que los valores encontrados se encuentran delimitados por PET y PEN. El análisis de la microestructura demuestra una parcial miscibilidad, sin embargo a partir de los termogramas de DSC se demuestra que después de un primer calentamiento se mejora la miscibilidad de la mezcla aumentando el grado de transesterificación<sup>16</sup>.

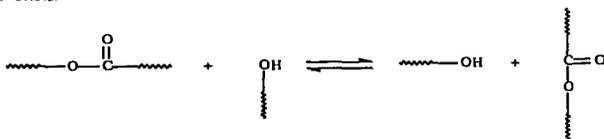
Para entender la reacción de transesterificación que ocurre en el PET y PEN, Cabrera<sup>17</sup> y Alexandrova et al<sup>18</sup> realizaron un estudio cinéticos con compuestos modelos bajo condiciones controladas de temperatura, presión y composición. Ellos demostraron que la reacción sigue el mecanismo de intercambio de ésteres siendo la reacción de segundo orden.

Sin embargo hasta el momento no se han realizado estudios de permeabilidad al oxígeno y dióxido de carbono en películas de las mezclas PET/PEN hechas mediante procesamiento reactivo. El estudio de estas mezclas permitirá entender y analizar el comportamiento de este tipo de materiales, por su importancia académica e industrial.

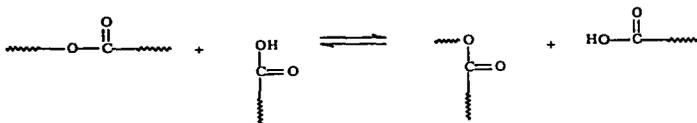
### 1.6.2 Importancia de la reacción de transesterificación de las mezclas PET/PEN.

Las reacciones de intercambio en polímeros tienen una gran importancia, ya que estas mezclas pueden tener una mayor ventaja en la distribución del peso molecular, en donde se involucran dos polímeros químicamente distintos encontrando copolímeros aleatorios como producto final. Esta es una reacción clásica en los poliésteres, la cual ha sido tema de discusión en trabajos anteriores. Esta reacción de intercambio entre los poliésteres se llama *transesterificación* y esta formada por tres principales reacciones<sup>2</sup>.

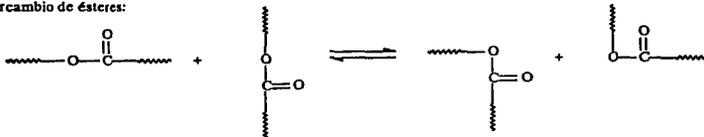
Alcoholísis:



Acidólisis:



Intercambio de ésteres:



Se ha encontrado que son muchos los factores que afectan la cinética de la reacción de transesterificación, entre los cuales se puede destacar el tiempo de mezclado, temperatura de fundido, catalizador y composición. Hasta el momento no se ha establecido cuál es el mecanismo y orden de reacción que realmente sigue ésta, ya que muchos autores aseguraban que el mecanismo que se daba es el de intercambio de ésteres y que el orden que seguía la reacción es de primer orden; otros autores muestran que el mecanismo no es éste, sino que por medio de la alcoholísis es como se efectúa. Sin embargo, en un estudio hecho mediante compuestos modelo bajo condiciones controladas de atmósfera,

temperatura y composición se demostró que el intercambio directo de ésteres es el mecanismo que sigue con un segundo orden de reacción<sup>18</sup>.

La reacción de transesterificación primero ocurre en las interfaces de la mezcla, creando un copolímero en bloques, el cual se difunde desde el seno de la reacción hacia los componentes puros, este copolímero actúa como un agente compatibilizante. Entonces, la reacción continúa dentro de las fases puras, a medida que la transesterificación progresa, la secuencia de las longitudes del copolímero formado por bloques disminuye hasta hacer un polímero más aleatorio. Debido a la complejidad de la morfología de la mezcla el proceso de transesterificación y difusión aún no ha sido entendido<sup>17</sup>.

Un parámetro que caracteriza a la microestructura de estos copoliésteres es el grado de aleatoriedad, el cual puede ser determinado mediante Resonancia Magnética Nuclear Protónica ( $RMN^1H$ ). El grado de aleatoriedad es independiente de la composición, sus valores pueden variar desde 0 a 2 y es inversamente proporcional a la longitud del bloque de copolímero. Si se tiene un valor de 2 existe un copolímero alternado, 1 para un aleatorio y 0 para una mezcla física.

Los copolímeros formados a partir de la reacción de intercambio en las mezclas dificulta la cristalización de éstas, y consecuentemente el grado de cristalinidad disminuye dependiendo del grado de transesterificación, formando así un material amorfo y por ende con claridad óptica, aspecto muy importante cuando se requiere elaborar envases para alimentos. Es por eso que entender la reacción de transesterificación es importante, ya que administra la miscibilidad del sistema, aumentando las propiedades de las mezclas PET/PEN, moviéndose éstas dentro de los límites de las características de los dos homopolímeros.

Una de las herramientas analíticas que ha permitido estudiar la reacción de transesterificación en las mezclas PET/PEN es la Resonancia Magnética Nuclear Protónica ( $RMN^1H$ ). La región de interés es la que se encuentra de 4.5 a 5.0 ppm, donde los protones de los segmentos alifáticos emiten sus señales resonantes. Si los protones alifáticos están entre dos unidades de tereftalato consecutivas, TET, su desplazamiento químico aparecerá en 4.80 ppm aproximadamente, cuando los protones se encuentran entre dos unidades de naftalato, NEN, su señal corresponde a un desplazamiento de alrededor de 4.90 ppm, figura 1.6.2.2. Las secuencias donde las unidades de tereftalato son adyacentes a las unidades de naftalato, TEN, son formadas por la transesterificación<sup>16</sup>.

El desplazamiento químico para los protones de las unidades alifáticas en tales condiciones es de 4.85 ppm, una señal intermedia entre los dos homopolímeros. De esta manera es posible seguir la reacción monitoreando la evolución de la nueva señal como función de la concentración<sup>19</sup>.

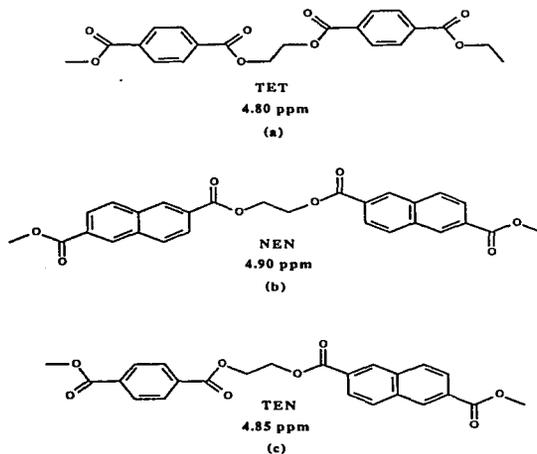


Figura 1.6.2.1. Desplazamientos químicos de los protones alifáticos de las cadenas de a) PET, b) PEN y c) del producto resultante de la reacción de transesterificación entre ellos.

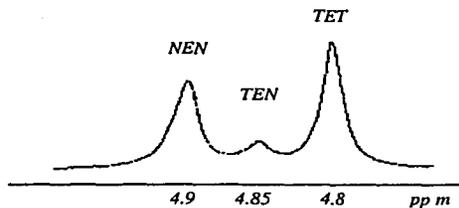


Figura 1.6.2.2. Distribución de los  $H^{\alpha}$  alifáticos en la reacción de transesterificación de Pet y PEN

El porcentaje de transesterificación alcanzado por la reacción, se puede calcular analizando el espectro de Resonancia Magnética Nuclear Protónica, en la región que corresponde a las unidades de etileno. La fracción de la secuencia correspondiente TEN ( $f_{TEN}$ ) está determinada por la ecuación 1.6.2.1.

$$f_{TEN} = \frac{I_{TEN}}{I_{TET} + I_{TEN} + I_{NEN}} \quad (1.6.2.1)$$

donde:

$I_{TET}$ ,  $I_{TEN}$  y  $I_{NEN}$  son los valores de las integrales de los picos correspondientes a 4.8, 4.85 y 4.9 respectivamente, los cuales se obtienen directamente del espectro de H-RMN<sup>19</sup>.

Otra de las técnicas de análisis que se utiliza para el estudio de las reacciones de transesterificación entre poliésteres de diferente estructura química es la Dispersión de neutrones en ángulo bajo (*small-angle neutron scattering*), por sus siglas en inglés SANS<sup>2</sup>.

Este método ha sido utilizado para la obtención de parámetros cinéticos de la reacción de transesterificación ya que es una técnica que puede ser utilizada para la reacción entre poliésteres similares en su estructura química<sup>12</sup>.

### 1.7 Procesos de transporte de gases en los polímeros vítreos.

La permeabilidad es la rapidez mediante la cual pasan las moléculas de gases o vapores a través de los polímeros<sup>14</sup>. En términos generales, el mecanismo de permeación mediante el cual se da el proceso, consiste en tres etapas. Primero se da la absorción de las especies permeantes dentro del polímero, después estas especies se difunden a través del polímero, viajando debido al gradiente de concentración, y finalmente la desorción de las especies permeantes hacia la superficie del polímero y la evaporación o remoción por otros mecanismos<sup>6</sup>.

En el diseño de materiales de empaque es muy importante considerar la absorción y el transporte de gases tales como el oxígeno y dióxido de carbono a través del material polimérico. El PET es un polímero vítreo que se utiliza ampliamente como material de empaque en la industria de alimentos gracias a sus propiedades de barrera<sup>13</sup>. El estudio de la permeabilidad en polímeros se ha conocido desde hace más de 180 años en los estudios realizados por T. Graham en 1829<sup>5,6</sup>.

Los primeros trabajos de permeabilidad de gases en polímeros vítreos fueron realizados por Meares en 1954, quien fue también el primero en especular en la teoría de un modelo dual para polímeros vítreos<sup>5</sup>. La naturaleza de los procesos de transporte es por sí misma un factor de ingeniería importante para el logro de diseños exitosos aplicables a gran escala en operaciones industriales<sup>1</sup>.

Existen muchas diferencias entre la absorción y propiedades de transporte en polímeros vítreos y en polímeros viscoelásticos, las que se derivan de la naturaleza de no equilibrio de los polímeros vítreos. A diferencia de los polímeros viscoelásticos, los cuales son materiales en equilibrio, sus propiedades físicas incluyendo la absorción y propiedades de transporte, los polímeros vítreos se encuentran en un aparente desequilibrio<sup>6</sup>.

En el diagrama 1.7.1, un polímero vítreo (un polímero por debajo de su  $T_g$ ), contiene un volumen específico  $V_g$ , el cual es mayor que el volumen específico equivalente a un hipotético polímero viscoelástico,  $V_l$ , obtenido de la extrapolación de los datos de volumen específico de la  $T_g$ . Este exceso de volumen en los polímeros vítreos es el resultado de la incapacidad que tienen las cadenas del polímero para ordenarse rápidamente para alcanzar el equilibrio por debajo de la temperatura de transición vítrea<sup>6</sup>.

Para entender los mecanismos de transporte en polímeros, se debe tener en consideración la microestructura del polímero, su estado vítreo ó estado viscoelástico. Los polímeros en estado vítreo son rígidos, lo cual restringe la movilidad de las cadenas, tienen una alta densidad estructural, con poco espacio interno. El comportamiento vítreo se asocia a una rigidez en la cadena, fuertes fuerzas intermoleculares entre bloques de cadenas y presencia de grupos voluminosos<sup>3</sup>.

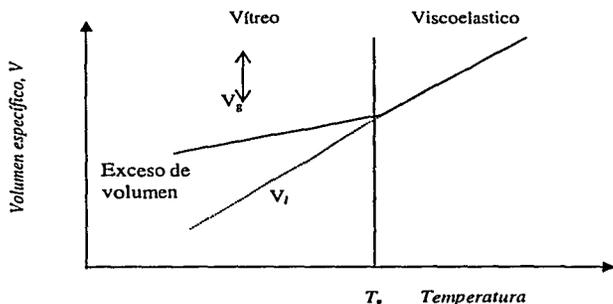


Diagrama 1.7.1. Representación esquemática del exceso de volumen libre el polímeros vítreos

Las propiedades de los polímeros vítreos pueden modificarse en presencia de fases cristalinas o por orientación inducida, ya que tanto la cristalización como la orientación tienden a modificar la fase amorfa que es en donde se lleva a cabo la difusión, dado que la fase cristalina es impermeable<sup>1</sup>.

Los polímeros vítreos representan un punto de investigación muy importante para la ciencia y para la tecnología en los trabajos de investigación en los cuales esta relacionada la estructura con sus propiedades, su función y aplicación. El comportamiento de una material polimérico por debajo de la región de transición vítrea puede ser bastante compleja. En un sentido práctico es importante entender fuera del equilibrio las características del estado vítreo y sus efectos en las propiedades y aplicaciones de los polímeros vítreos para mejorar y predecir el rendimiento del material y de esta forma optimizar sus usos finales; en el sentido teórico, la importancia de entender las propiedades y funciones de los polímeros vítreos esta enfocado a desarrollar modelos capaces de describir su comportamiento complejo<sup>1</sup>.

Estudios sobre el transporte de gases como CO<sub>2</sub> se han hecho anteriormente en polímeros como el PET, por Michaels et al , Vieth et al, y Koros et al; pero pocos estudios se han realizado con el PEN, ya que es un material relativamente nuevo. Se ha demostrado que la solubilidad y el coeficiente de difusión del CO<sub>2</sub> en el PET depende de la no linealidad en la presión<sup>8</sup>.

#### *1.7.1. Factores que controlan el proceso de transporte de gases en polímeros.*

La palabra permeabilidad significa el transporte de materia a través de una membrana como resultado de un gradiente de actividad. El proceso mediante el cual el gas es permeado depende de la estructura de la membrana<sup>1</sup> y de la orientación de los polímeros, ya que la permeabilidad decrece con el incremento de la orientación<sup>8</sup>.

Para una membrana porosa, el transporte de masa ocurre principalmente por procesos viscosos, cuando ocurre una diferencia de presiones; y mediante procesos de difusión de Fick cuando existe una diferencia de concentraciones<sup>1</sup>.

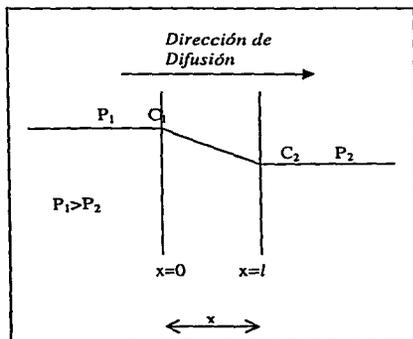


Diagrama 1.7.1.1. Mecanismo de difusión molecular en una membrana polimérica

El diagrama 1.7.1.1 representa el flujo de gas a través de una membrana, en donde  $P_1$  y  $P_2$  se refieren a la presión parcial de uno de los componentes<sup>3,6</sup>. La permeabilidad de un gas o un vapor a través de un sistema polimérico involucra varios procesos, en los cuales están incluidos la solubilidad y la difusividad<sup>3,5,6,8-10</sup>. El tratamiento matemático se ha analizado mediante el estudio de la termodinámica fuera del equilibrio<sup>3</sup> para polímeros vítreos, ya que se les considera que sus propiedades se encuentran fuera del equilibrio a diferencia de los polímeros viscoelásticos<sup>6</sup>.

La permeabilidad en los polímeros se ve afectada debido a su modificación estructural. La incorporación de comonomeros lineales reducen el coeficiente de permeabilidad  $P$ , mientras que algunos no lineales inicialmente incrementan  $P$ , seguido por decremento conforme la cantidad del comonomero aumenta, en el caso del PET<sup>9</sup>; sin embargo también se ha observado que la copolimerización con isómeros lineales simétricos, producen un incremento substancial en  $P$ <sup>10</sup>. Generalmente, la incorporación de comonomeros afecta a la solubilidad  $S$  menos que a la difusión  $D$ <sup>9,10</sup>, por lo tanto los cambios en  $P$  se deben principalmente a  $D$ , la relación de los tres se muestra en la ecuación (1.7.1.1)<sup>9</sup>.

$$P = SD \quad (1.7.1.1)$$

Una baja fracción de conformación *cis* en la estructura molecular tiende a correlacionarse con baja difusividad. La conformación *cis*, puede ser modificada mediante la copolimerización con comonomeros aromáticos en el caso del PET. En modificaciones de la estructura del PET, se ha encontrado que la incorporación de 2.5% en mol de *cis* de éstos

comonómeros aromáticos como 1,8-naftalato y 1,8-antracenoato incrementan la conformación *cis* aproximadamente 0.9; mientras que disminuye con 2,6-naftalato y 2,6-antracenoato<sup>9</sup>.

La simetría de las cadenas aparentemente parece afectar los componentes termodinámicos y cinéticos de la permeabilidad: la solubilidad y la difusividad respectivamente. La morfología del polímero es uno de los factores que afectan a la permeabilidad, tales como la cristalización y orientación aumentando las propiedades de barrera<sup>6</sup>. Un empacamiento eficiente de las cadenas en forma de cristales laminares ó un ordenamiento de regiones orientadas de PET, producen una menor cantidad de volumen libre haciéndolo más impermeable<sup>10,9</sup>.

Las regiones cristalinas del polímero generalmente son un camino difícil para la solubilidad de las moléculas través de la matriz polimérica. Restringen los movimientos segmentales en las regiones no cristalinas del polímero, ambos efectos tienden a reducir la difusividad. Dado que la cristalinidad reduce la solubilidad de la molécula penetrante y su difusión, la permeabilidad se reduce<sup>6</sup>. Los coeficientes de difusión generalmente disminuyen con el entrecruzamiento debido a una reducción de la movilidad de las cadenas del polímero<sup>6</sup>. En el diagrama 1.7.1.2 se muestra el esquema que presenta un polímero con fase cristalina y amorfa<sup>7</sup>.

Dado que se puede considerar que la absorción y la difusión ocurre en las regiones amorfas del polímero, es posible modificar la morfología mediante cambios en la distribución espacial de la fase amorfa durante la elaboración de películas orientadas, ordenando las cadenas del polímero y por lo tanto restringiendo la movilidad de éstas<sup>15</sup>.

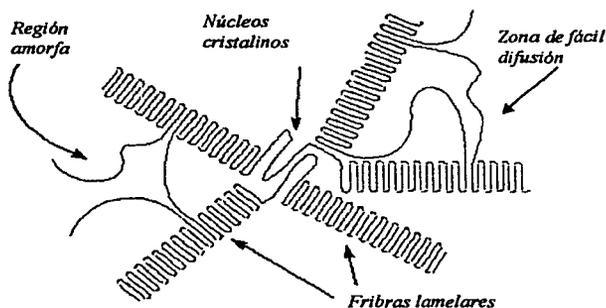


Diagrama 1.7.1.2. Esquema de un polímero en su parte cristalina y amorfa.

La cristalinidad de los polímeros se puede ver afectada también mediante tratamientos térmicos o químicos. El mecanismo de recristalización, proponen que en la cristalización a temperaturas bajas se pueden producir cristales con bajo grado de perfección o de tamaño pequeño. El tamaño de los cristales posteriormente puede cambiar si se somete a un recalentado y fusión de los cristales, al recristalizar se forman cristales con un grado de perfección mayor, causando con esto que el polímero disminuya su permeabilidad. Se ha demostrado que la cristalización inducida térmicamente en PET produce un aumento del 50% de cristales perfectos que son mucho más densos que los producidos con solventes<sup>20</sup>.

En polímeros como el PET, cuando es sometido a una orientación las propiedades de barrera se mejoran ya que al extender y acomodar las regiones cristalinas se obtiene un ordenamiento incluso en las regiones amorfas. Durante el proceso de orientación las cadenas se alinean en dirección de la fuerza aplicada. Cuando se someten a una redistribución (PET biorentado) de las cadenas aplicando una segunda orientación en una nueva dirección, se obtienen planos en posiciones ortogonales<sup>15</sup> de anillos aromáticos y cristales aumentando la dificultad del paso de las moléculas de gas penetrante. El mismo fenómeno ocurre con el PEN, que es un polímero semicristalino y parecido al PET<sup>15</sup>.

En la expansión térmica, se observa un cambio de volumen específico  $\Delta e$  a la temperatura de transición vítrea, por lo tanto, el volumen específico en el estado vítreo es mayor que en líquidos súper enfriados a la misma temperatura, definido por la ecuación (1.7.1.2), si  $\Delta v$  se define como volumen libre estático, entonces la esta ecuación define la relación entre  $S$  y la  $T_g$  (solubilidad y temperatura de transición vítrea)<sup>9</sup>.

$$\Delta v = \Delta e(T_g - T) \quad (1.7.1.2)$$

Se ha observado que la dependencia de la solubilidad y la  $T_g$  varían linealmente con la composición, y que la copolimerización con isómeros asimétricos disminuyen la solubilidad y  $T_g$ ; mientras que con isómeros simétricos la aumentan<sup>10</sup>. Ésta relación que existe entre la solubilidad y la temperatura de transición vítrea es dependiente del volumen total de las cavidades en la matriz polimérica (volumen libre estático) e independiente de los movimientos de las cadenas del polímero. El volumen dinámico es el que controla los movimientos de las moléculas penetrantes entre el volumen estático de las cavidades derivados de cambios conformacionales y movimientos de segmentos de las cadenas del polímero. Cuando las moléculas de gas cambian de posición de un lugar de equilibrio a otro, se puede considerar como una energía

mayor de la molécula sobre la energía de barrera del sistema, expresada como una energía de activación de Arrhenius, ecuación (1.8.4)<sup>9,10</sup>.

En términos simples, la permeabilidad de moléculas pequeñas de gas a través de polímeros vítreos es visto como un proceso de llenado de cavidades de la matriz polimérica, estas cavidades son el volumen libre; ocasionalmente las moléculas se trasladan a cavidades vecinas<sup>9,10</sup>. Por lo tanto, la permeabilidad de un gas depende del número y tamaño de las cavidades de la matriz polimérica (volumen libre estático) y frecuencia de formación de los canales (volumen libre dinámico). Se ha encontrado que en el caso del PET la permeación a ciertos gases depende fuertemente de las cavidades como un volumen libre en el polímero<sup>10</sup>.

El volumen libre estático es independiente de movimientos de macromoléculas relacionadas a la solubilidad del gas. El volumen libre dinámico se deriva de movimientos conformacionales y movimientos en los segmentos relacionados a la difusión de las moléculas del gas<sup>9,10</sup>.

Este concepto es la razón fundamental del modelo de absorción dual<sup>11</sup>. El volumen libre se calcula generalmente con la ecuación 1.7.1.4, en donde  $V$  es el volumen específico del polímero y  $V_0$  es el volumen ocupado que se relaciona con el volumen de Van der Waals;  $V_0 = V_w$ . El volumen específico del polímero se calcula a partir de la densidad<sup>6,15</sup>.

$$V_{libre} = \frac{V - V_0}{V} \quad (1.7.1.4)$$

La movilidad de las cadenas del polímero es un factor de permeabilidad, ya que moléculas con grupos rígidos como aromáticos disminuyen el movimiento y con esto reducen la movilidad de las moléculas penetrantes. Al incrementar barreras intramoleculares, se restringe el movimiento segmental, haciendo que exista una fuerte densidad de energía de cohesión entre las cadenas del polímero, razón por la cual decrecen los coeficientes de difusión<sup>6</sup>.

La dependencia del tamaño y forma de las moléculas de gas penetrantes, se caracteriza mediante el volumen de van der Waals. En general los coeficientes de difusión disminuyen con el incremento del tamaño de las moléculas penetrantes, también se ven afectados por las forma de éstas. Los coeficientes de difusión de moléculas lineares o rectangulares tales como el  $\text{CO}_2$ , son mayores que las de moléculas esféricas de equivalente volumen molecular<sup>6</sup>.

La solubilidad del gas también depende del factor de condensación del penetrante. La solubilidad del gas en el polímero generalmente se incrementa con el incremento de la capacidad de condensación del gas. Una medida de ésta

capacidad de condensación son por ejemplo, la temperatura crítica del gas  $T_c$ , la temperatura normal de ebullición  $T_b$  y las fuerzas de Lennard-Jones. La solubilidad del gas depende de las interacciones entre las moléculas de gas y las del polímero. Moléculas como el  $\text{CO}_2$ , que tienen un momento cuadruple, generalmente es soluble en polímeros polares<sup>6</sup>.

A altas presiones de gas, la permeabilidad puede incrementarse conforme incrementa la presión. Este incremento se relaciona con la plastificación que causa el penetrante en la matriz polimérica, y es principalmente debido a un incremento en el coeficiente de difusión de las moléculas penetrantes. El vapor de agua es un plastificante eficiente en polímeros hidrofílicos. Para altas concentraciones de las moléculas de gas penetrantes, la difusividad puede incrementarse debido a la plastificación<sup>6</sup>.

La plastificación ocurre cuando las moléculas del gas se disuelven en la matriz polimérica a una concentración suficiente para forzar a las cadenas de polímero a separarse en segmentos y por lo tanto incrementar el volumen libre en la matriz, facilitando el movimiento segmental del polímero. El movimiento segmental provoca una disminución de la temperatura de transición vítrea. Por otro lado éste movimiento provoca que las moléculas de gas se difundan más fácilmente a través de los segmentos del polímero, por lo que se incrementan los coeficientes de difusión<sup>6</sup>.

Dado que los polímeros vítreos se encuentran fuera del equilibrio, sus propiedades dependen de su procesamiento, lo que quiere decir que la dependencia del tiempo afecta a la degradación de una membrana. Exposiciones previas de un polímero vítreo a gases altamente solubles como el  $\text{CO}_2$  o vapores de solventes orgánicos dilatan el exceso de volumen y con ello la capacidad de Langmuir<sup>6</sup>, con lo que aumenta la solubilidad<sup>6</sup>.

El peso molecular del polímero afecta a la permeabilidad. Al aumentar el peso molecular del polímero, generalmente aumenta la temperatura de transición vítrea, lo que aumenta la capacidad de absorción de Langmuir  $C_H'$  que es proporcional a la resta de la temperatura menos la temperatura de transición vítrea en algunos polímeros. Para altos pesos moleculares, tanto la difusividad como la solubilidad no se ven afectadas debido al peso molecular, a diferencia de polímeros cuyos pesos moleculares son bajos, los cuales tienen un gran movimiento segmental, que disminuye conforme aumenta el peso molecular<sup>6</sup>.

---

<sup>6</sup> La capacidad de Langmuir se define mas adelante en el modelo de absorción dual.

### 1.8 Leyes fenomenológicas para la descripción del proceso de transporte de gases en polímeros.

Las ecuaciones fundamentales de difusión fueron derivadas por Fick en 1855, quien mostró la analogía de la transferencia de masa con la transferencia de calor, posteriormente Eyring propuso una teoría de difusión involucrando un estado de transición activado; Barrer desarrolló una teoría de zona activada para la aplicación de difusión de gases a través de microestructuras poliméricas. La teoría de la zona activada implica que las moléculas que se difunden deben adquirir energía para pasar las barreras que existen en su equilibrio local<sup>1</sup>.

En general se aplica la teoría de transporte de energía de Fourier, (ecuación 1.8.1), en el transporte de masa, con elementos de proporcionalidad de coeficientes termodinámicos de transporte,  $D_q$ , y gradientes de potenciales químicos.

$$J_i = \sum L_{ij} X_j \quad (1.8.1)$$

Esta teoría, toma en cuenta la primera ley de Fick en el caso de difusión de un componente, la ecuación de difusión molecular esta representada por la ecuación (1.8.2), en donde  $J$  representa el flujo penetrante;  $D$  el coeficiente de difusión molecular y  $\nabla c$  el gradiente de concentraciones; el signo negativo indica que la difusión ocurre espontáneamente en dirección del decremento de la concentración<sup>1</sup>.

$$J = -D\nabla c \quad (1.8.2)$$

Se han planteado diferentes teorías para describir la permeabilidad. En muchos casos simples, se asume que el sistema gas-polímero sigue la ley de Henry en la forma de la ecuación (1.8.3), en donde  $c$  es la concentración del gas en el polímero;  $p$ , la presión parcial del penetrante en la interfase; y  $k$ , el coeficiente de solubilidad. Sin embargo los coeficientes de difusión no son independientes de la concentración, la ley de Henry no se aplica, por lo que no se puede considerar a la permeabilidad como una propiedad fundamental, ya que depende de las características de difusión y solubilidad<sup>1</sup>.

$$c = kp \quad (1.8.3)$$

El coeficiente de difusión  $D$  tiene una dependencia con la temperatura según la ecuación de Arrhenius, ecuación (1.8.4). Generalmente la permeabilidad en los polímeros se incrementa con la temperatura, según Barrer (1951), las membranas menos permeables son las más sensibles a los cambios de temperatura<sup>1</sup>. En donde  $D$  es el coeficiente de

Difusión,  $D_0$  es el factor preexponencial,  $E_D$  es la energía de activación de difusión, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

$$D = D_0 \exp \left[ \frac{-E_D}{RT} \right] \quad (1.8.4)$$

Glastone, Laidler y Eyring propusieron una teoría que relaciona el volumen libre con la difusión<sup>3</sup>, teoría que ha sido utilizada para la interpretación estructural de propiedades de transporte<sup>9</sup>. La teoría utiliza el modelo conceptual de pequeños agujeros o cavidades que pueden ser fijos ó móviles a través de la matriz polimérica, una molécula de gas puede penetrar solo si hay el suficiente espacio para que pueda entrar<sup>1</sup> y dependiendo del número, tamaño de las cavidades y frecuencia de los canales de formación es la dependencia de permeabilidad del gas<sup>9</sup>. Dichas cavidades se crean mediante el movimiento Browniano de los segmentos moleculares de las cadenas del polímero, facilitando que la molécula de gas penetre. Lo anterior genera el premisa de la energía de activación de barrera en la difusión, que es la energía necesaria para formar una cavidad de dimensiones apropiadas<sup>3</sup>.

Graham sugirió que la permeabilidad de una molécula penetrante a través de una membrana polimérica, se procede mediante un mecanismo de tres pasos que relacionan absorción-difusión. En este modelo las moléculas penetrantes primero son disueltas por altas presiones por un lado de la membrana; la molécula se difunde a través de la membrana por bajas presiones; y es repelida ó evaporada de ése lado<sup>6,15</sup>.

La teoría de absorción dual esta basada en el comportamiento lineal (la cual sigue la ley de Henry), y no lineal (de acuerdo con la isoterma de Langmuir) de las ecuaciones de difusión, la cual toma en cuenta la heterogeneidad de la morfología del polímero a un nivel local, generando con esto que las propiedades intrínsecas del material, tales como difusividad de las especies móviles y parámetros de equilibrio no sean variables a éste nivel local. El modelo de Langmuir esta relacionado a la poca movilidad de las cadenas del polímero<sup>5</sup>.

La teoría de la percolación, plantea el concepto de un *umbral de percolación*, lo que se refiere a una fracción mínima de volumen de difusión en donde se obtiene un continuo transporte, y esta relacionado a la inversión de fase; este umbral de percolación ha sido calculado para diferentes geometrías de estructura<sup>5</sup>.

El método más comúnmente utilizado es la teoría del modelo dual para la solubilidad y difusión en polímeros vítreos propuesta por Barrer en 1958, la cual se ha utilizado para el análisis y comparación de datos experimentales. Esta

teoría del modelo dual considera que las moléculas penetrantes constan de dos tipos, las que se disuelven en el polímero con una concentración  $H_D$  y las que se absorben en microcavidades o agujeros con una concentración  $C_H$ , lo que ha sido demostrado por D. Raucher et al en 1983 mediante Resonancia Magnética Nuclear<sup>8</sup>.

El primer tipo de moléculas, las cuales son disueltas en el polímero obedecen la ley de Henry, que se muestra en la ecuación 1.8.5; mientras que las moléculas absorbidas en las microcavidades siguen la ecuación de Langmuir, ecuación 1.8.6; y la concentración total esta dada por la suma de las dos concentraciones; la difusión entonces puede ser mostrada como una dependencia de la concentración y coeficientes de difusión, para una muestra que ha alcanzado el equilibrio con las moléculas penetrantes, se puede obtener el coeficiente de permeabilidad dado por la ecuación 1.8.7. En esta ecuación se han tomado en cuenta el flujo total ( $J$ ), y la dependencia de la difusión con la concentración, en donde  $b$  es una constante de afinidad de las cavidades y,  $p_1$  y  $p_2$ , representan sitios de alta y baja presión respectivamente<sup>8</sup>.

$$C_D = k_D P \quad (1.8.5)$$

$$C_H = \frac{C'_H b P}{1 + b P} \quad (1.8.6)$$

$$P = k_D D_D + \frac{C'_H b D_H}{(1 + b p_1)(1 + b p_2)} \quad (1.8.7)$$

Contribución
Contribución de  
de disolución.
Langmuir

El parámetro  $C'_H$  se conoce como capacidad de Langmuir y es la relación de la cantidad de volumen libre no relajado<sup>3</sup>, es una medida de la concentración de cavidades<sup>8</sup>, en general el cambio de éste parámetro refleja un cambio en el empaquetamiento intermolecular y por lo tanto el volumen específico de la muestra<sup>3</sup>. Como los polímeros vítreos se calientan hacia su temperatura de transición vítrea, el parámetro de capacidad de Langmuir se reduce, y por encima de la  $T_g$ , el parámetro  $C'_H$  es prácticamente despreciable, el PET es un polímero vítreo y por lo tanto al elevar la temperatura hacia la  $T_g$ , esta capacidad de absorción disminuye<sup>6,21</sup>.

El método del modelo dual se ha utilizado en las mediciones de difusión y solubilidad de gases en polímeros tales como el PET y el PEN haciendo comparaciones entre éste modelo y el modelo de matriz polímero-gas con datos

experimentales<sup>8</sup>. Este último método propuesto por Raucher y Sefcik en 1983, está basado en la explicación de la dependencia con la presión de la solubilidad y los procesos de transporte en polímeros vítreos<sup>8</sup>.

El modelo de matriz polímero-gas considera solo un tipo de moléculas penetrantes pero existe una interacción entre el soluto y la matriz polimérica, lo que puede ser visto como movimientos de la cadena principal, comportamiento viscoelástico, y una caída de la  $T_g$ , con el incremento de la concentración de las moléculas penetrantes. Pace y Datyney en 1979, sugieren que los procesos de transporte ocurren por dos mecanismos separados: difusión en dirección de las cadenas del polímeros y saltos a través de las cadenas<sup>8</sup>.

Esta teoría considera que los cambio aparentes de los coeficientes de difusión son debidos a movimientos en la cadena principal. Para la expresión matemática de ésta teoría se toma en consideración las interacciones de las moléculas del gas con la matriz polimérica, la cual se expresa en la ecuación 1.8.8, incluyendo coeficientes de difusividad se expresa la ecuación 1.8.9, mientras que el coeficiente de permeabilidad esta dado por la ecuación 1.8.10<sup>8</sup>.

$$S = S_0 \exp(-\alpha * \kappa) \quad (1.8.8)$$

$$D = D_0(1 + \beta C) \exp(\beta C) \quad (1.8.9)$$

$$P = D_0 S_0 \exp\{C(\beta - \alpha)\} \quad (1.8.10)$$

Estos dos métodos se han comparado y encontrado que estadísticamente el modelo que mejor se ajusta a la variación de los datos de solubilidad con la presión es el modelo dual, sin embargo las incertidumbres asociadas a los parámetros en el ajuste del modelo dual, son mucho mayores que las asociados al ajuste de los parámetros en el modelo de matriz polímero-gas<sup>8</sup>.

La permeabilidad en películas se expresa comúnmente en *barrers*, que se muestra en la ecuación 1.8.11. En estructuras asimétricas, la permeabilidad por unidad de espesor ó permeancia es utilizada comúnmente para la caracterización del flujo de gas a través de una membrana. Esta permeancia generalmente se expresa en unidad de GPU (por sus siglas en ingles *gas permeation units*), como se muestra en la ecuación 1.8.12<sup>6</sup>.

$$1 \text{Barrer} = 1 \times 10^{-10} \frac{\text{cm}^3(\text{STP})\text{cm}}{\text{cm}^2 \text{scmHg}} \quad (1.8.11)$$

$$1GPU = 1 \times 10^{-6} \frac{\text{cm}^3(\text{STP})}{\text{cm}^2 \text{scmHg}} \quad (1.8.12)$$

En este trabajo se realiza el estudio de propiedades de barrera al  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  en películas, obtenidas mediante procesamiento reactivo de PET/PEN variando la relación de composición en la mezcla de los dos polímeros con lo cual se obtendrá un material que posea características aprovechables de los originales, además se obtienen datos de solubilidad y difusividad. Se estudia el efecto de la cristalinidad en las propiedades de barrera, el grado de transesterificación mediante el análisis de RMN<sup>1</sup>H y viscosidad de las mezclas. La finalidad es comprender los procesos de transporte de gases en la mezcla de polímeros, así como establecer los factores que controlan el proceso de compatibilidad y su efecto en las propiedades térmicas y de transporte de las mezclas PET/PEN y la relación que tiene con sus propiedades.

# CAPITULO

## III

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

## CAPÍTULO II

## Desarrollo Experimental

## 2.1. Materias primas.

Los polímeros que se utilizaron en la parte experimental, el Poli(terefalato de etileno) (PET) y 2,6-Poli(naftalato de etileno) (PEN), fueron proporcionados como resinas grado botella en forma de pellets, por los proveedores *Celanese* y *Eatsman* respectivamente.

Polímero	Proveedor	$M_w$	$[\eta]$	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	d (g/cm <sup>3</sup> )
Poli(terefalato de etileno)	CELANESE	32000	0.79	76	241.55	1.36
Poli(naftalato de etileno)	EASTMAN	24000	0.51	117	265.4	----

Tabla 2.1.1. Características de los polímeros empleados en la elaboración de las mezclas.

En Tabla 2.1.1 se muestran las características relevantes de los polímeros. Los datos de propiedades térmicas se determinaron mediante DSC, la viscosidad intrínseca se calculó experimentalmente utilizando disoluciones en una mezcla de fenol/tetracloroetano\*, el peso molecular es un dato reportado en la literatura y la densidad se obtuvo del proveedor.

\* Mas adelante se describe el procedimiento.

Durante el desarrollo experimental se utilizaron disolventes para el análisis de Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN<sup>1</sup>H), los cuales se muestran en la tabla 2.1.2. Estos solventes son deuterados y se compraron en *Aldrich*, con alto grado de pureza por lo que se utilizaron sin previa purificación.

Para las pruebas de viscosidad se utilizó una mezcla de los solventes que se enlistan en la tabla 2.1.3, los cuales también se compraron en *Aldrich* y se utilizaron sin previa purificación.

Disolvente	Formula	Proveedor	Toxicidad	Propiedades
Ác. Trifluoroacético	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> D	ALDRICH	Los vapores irritan los ojos y el sistema respiratorio. Su inhalación lleva a una considerable destrucción de los tejidos y puede ser fatal.	PM = 114.02 Mp = -15.4°C Bp = 72.4°C D = 1.48
Cloroformo	CDCl <sub>3</sub>	ALDRICH	En una sobre exposición causa mareos, desorientación, dolor de cabeza, fatiga, anestesia, irritación de ojos y piel al contacto. Sustancia cancerígena.	PM = 119.38 Mp = -63.5°C Bp = 62°C D = 1.484

Tabla 2.1.2. Lista de disolventes utilizados en RMN<sup>1</sup>H

Disolvente	Formula	Proveedor	Toxicidad	Props. Físicas
Tetracloroetano	Cl <sub>2</sub> CHCHCl <sub>2</sub>	ALDRICH	Una sobre exposición puede causar, náuseas, vomito y dolores abdominales,	PM = 167.85 Mp = -44°C Bp = 146.5°C D = 1.586
Fenol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	ALDRICH	Veneno y cáustico. Se absorbe rápidamente por la piel	PM = 94.11 Mp = 41°C Bp = 182°C D = 1.071

Tabla 2.1.3. Solventes utilizados en las pruebas de viscosidad

## 2.2 Instrumentación y equipo

### 2.2.1 Equipo utilizado en la preparación de las muestras

#### 2.3.1.1 Secado

Para secar los polímeros en forma de pellets se siguió la técnica que se describe en la sección 2.2.1. Se utilizó una estufa de vacío de marca *Cole Parmer* (25 in Hg de vacío), durante 20 horas a una temperatura de 60°C, para eliminar el agua retenida y poder procesarlos. Posteriormente los polímeros se envasaron en botellas de vidrio color ámbar, selladas con parafilm para mantenerlo alejados lo mas posible de la humedad del medio ambiente.

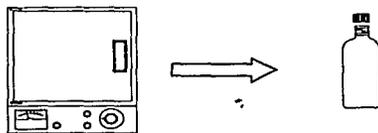


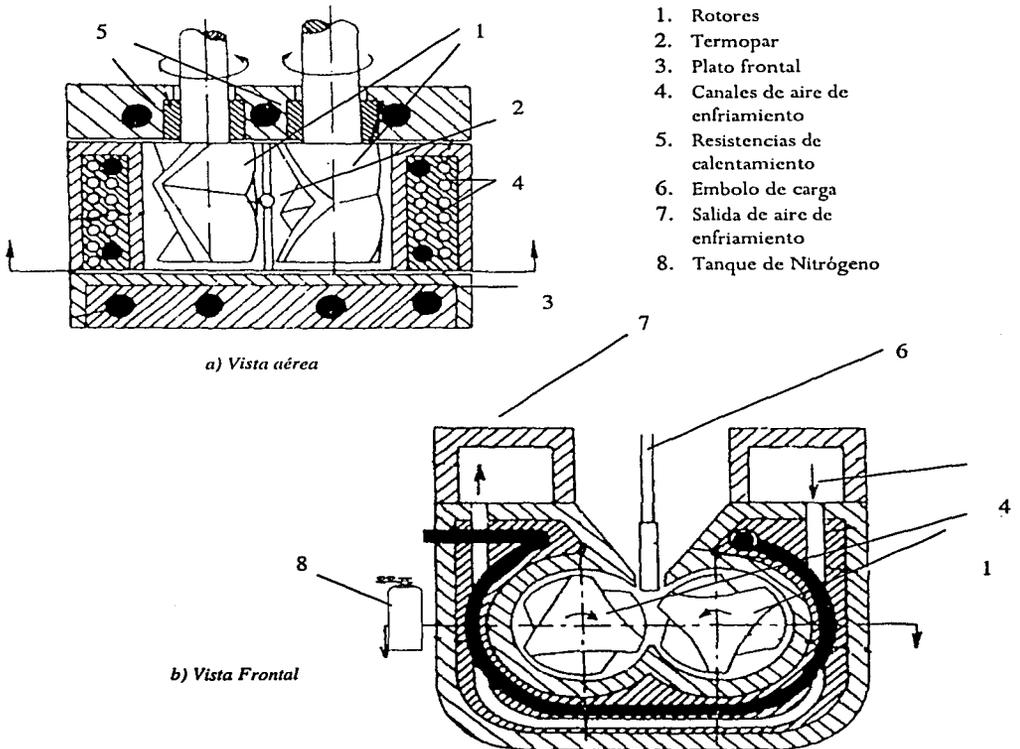
Figura 2.3.1.1. Proceso de secado de los polímeros

### 2.2.2 Preparación de las muestras

#### 2.3.2.1 Descripción de la cámara de mezclado.

La cámara de mezclado utilizada en éste trabajo fue de la marca *Rheomix HAAKE*, la cual cuenta con cuatro controladores de temperatura para las diferentes zonas de calentamiento de ésta, la velocidad de mezclado puede ser controlada de forma fija de 32 o 64 revoluciones por minuto, o bien de manera variable, de ésta manera el operador fija la velocidad de mezclado manualmente.

La cámara una vez cerrada se encuentra aislada de la atmósfera de los alrededores por lo cual tiene una entrada de administración de gas inerte (en este caso  $N_2$ ) para propiciar un medio adecuado para la reacción. Un diagrama de la cámara de mezclado se muestra en la figura 2.3.2.1.



Figura, 2.3.21. Diagrama de la cámara de mezclado, a) vista aérea; b) vista frontal

### 2.3.2.2 Prensa

La prensa que se utilizó para elaborar las películas es de marca Carver modelo \_S/N 4000-515 de Freis. Carver Inc. Cuenta con un programador de temperatura, un termopar en cada plato y un manómetro con una presión máxima de 18, 000 psi. En la figura 2.3.2 se muestra un diagrama que describe las partes de la prensa.

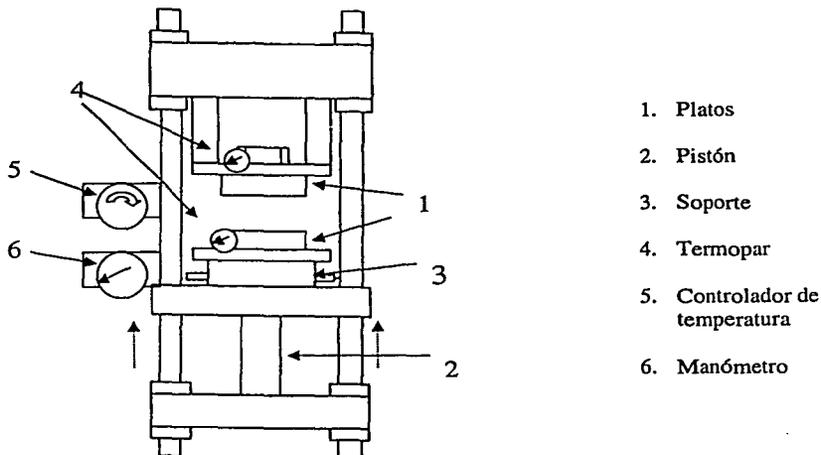


Figura 2.3.2.2. Esquema de prensa.

## 2.3.3 Equipo de caracterización

### 2.3.3.1 Permeabilidad

Para las pruebas de permeabilidad se utilizó el equipo *OX-TRAN*<sup>®</sup> 2/20 (Mocon), el cual mide coeficientes de difusividad, solubilidad, permeación al oxígeno ( $O_2$ ), en un rango de temperaturas que va de los 10-40°C con un porcentaje de humedad que de 0% y de 35-90%. Las permeabilidades pueden ser evaluadas desde los  $10^{-5}$  barrers hasta 1. Para las determinaciones de las propiedades de transporte al dióxido de carbono ( $CO_2$ ) se uso el equipo *PERMATRAN-C 4/40* (Mocon).

### 2.3.3.2 Análisis térmico

Para realizar las pruebas de caracterización térmica se empleó un aparato DSC de marca *TA Instruments* modelo 2920 con un rango de temperatura de  $-180^{\circ}\text{C}$  a  $725^{\circ}\text{C}$  y un error de reproducibilidad de  $\pm 0.05^{\circ}$ . En la figura 2.3.3.2 se muestra un esquema de dicho equipo. Para realizar el análisis termogravimétrico de los homopolímeros se utilizó un aparato de TGA modelo 2950 de la marca *TA Instruments*.

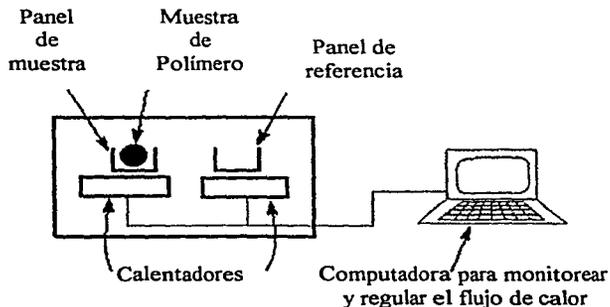


Figura 2.3.3.2. Esquema de un equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido.

### 2.3.3.3 Viscosidad

El equipo necesario para esta prueba de caracterización fue el siguiente: un viscosímetro de Ubbelohde del No. 1B, marca *Cannon Instruments*; un baño térmico marca *Cannon* modelo CT-518 con capacidad para 25 L, con una estabilidad térmica de  $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$  y un intervalo de temperatura de 20 a  $100^{\circ}\text{C}$ ; un cronómetro digital, una parrilla de calentamiento de marca *Cannon* y matraces volumétrico de 25 mL.

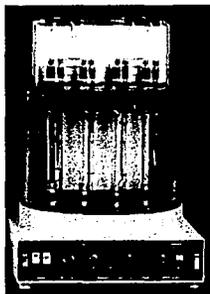


Figura 2.3.3.3. Baño térmico con viscosímetro para medir viscosidades.

## 2.3 Preparación de las muestras

### 2.3.1 Secado de los polímeros.

Debido a que los poliésteres son materiales higroscópicos, por tener en sus cadenas principales grupos éster, son capaces de atrapar humedad de la atmósfera, por esta razón, antes del procesamiento se debe eliminar el agua retenida por éstos, ya que cuando se someten a altas temperatura se pueden presentar reacciones de degradación.

Los polímeros en forma de pellets\* se colocaron en recipientes extendidos de vidrio a manera de tener una superficie lo más expuesta posible. Se utilizó una estufa de vacío de marca *Cole Parmer* (25 in Hg de vacío), durante 20 horas a una temperatura de 60°C, para eliminar el agua retenida y poder procesarlos.

Inmediatamente después de este tratamiento de secado, los polímeros se colocan en frascos de vidrio color ámbar y tapa de rosca para mantenerlo fuera de contacto de la humedad atmosférica, éstos frascos se mantienen sellados con parafilm en un lugar seco listos para su procesamiento.

El material seco no puede mantenerse en confinamiento durante grandes periodos de tiempo, por lo tanto, después de secado el material se debe procesar casi inmediatamente. El tiempo de almacenaje fue de 5 días.

---

\* Los "pellets" son gránulos de aproximadamente 2 mm de diámetro.

Para verificar que el material se encuentre seco, se determinó la pérdida de peso de los materiales a estudiar mediante el análisis termogravimétrico.

### 2.3.2 *Procesamiento de las mezclas PET/PEN.*

Las mezclas que se elaboraron fueron las siguientes utilizando las relaciones en peso de PET/PEN: 90/10, 70/30, 60/40, 50/50, 30/70 y 10/90. También los homopolímeros fueron sometidos a las mismas condiciones de procesamiento que las mezclas. Las condiciones de procesamiento se muestran en la Tabla 2.3.1.

Atmósfera	Nitrógeno
Flujo	0.42m <sup>3</sup> /h
Velocidad de mezclado	20 rpm
Temperatura	280°C
Tiempo de procesamiento	6 min
Carga total	45g

*Tabla 3.3.1. Condiciones de operación*

El procedimiento seguido fue el siguiente:

- Programada la temperatura de operación, la cámara alcanza dicha temperatura en aproximadamente 10 minutos. Cuando la temperatura permanezca estable durante 3 o 4 minutos se procede al cargar la materia prima.
- Los dos polímeros se pesaron en una balanza granataria de marca *Ohaus* con capacidad para 2610 g. La carga total para cada mezcla fue de 45 g. Los polímeros se pesaron en un recipiente de plástico y se mezclan. Posteriormente se administraron de forma continua y constante a la cámara, manteniendo

las condiciones de operación programadas: temperatura (280° C), velocidad (20 rpm), flujo de nitrógeno (0.42m<sup>3</sup>/h).

- Debido a que el material se encuentra a temperatura ambiente y al hecho de abrir la cámara para su administración, se provoca un descenso de temperatura de aproximadamente 30°C, por lo que se debió esperar aproximadamente 10 minutos a que la temperatura aumentara y el tiempo real de procesamiento empieza desde el momento en que se recupera esa pérdida de temperatura (280° C).
- Después que se cumple con el tiempo de procesamiento (6 min), se suspende el calentamiento y el mezclado. Se abre la cámara completamente y se retira la mezcla polimérica fundida a la cual se le nombra *resina*. La resina obtenida se colocó en papel aluminio y se etiquetó adecuadamente para su posterior tratamiento.
- Es importante que las muestras que se tomen de la cámara sean representativas de la mezcla realizada, por lo tanto para verificar la homogeneidad de éste proceso, se tomaron muestras de resina de diferentes zonas de la cámara\*. Éstas muestras se analizaron mediante las técnicas analíticas de caracterización utilizadas en las mezclas. Las muestras fueron las siguientes: una muestra de cada rotor y otra muestra de la tapa frontal (en total 3 muestras).

### 2.3.3 Obtención de las películas a partir de las resinas PET/PEN.

Las resinas obtenidas después del procesamiento, se sometieron a un proceso de molienda para el mejor manejo del material, en un molino marca *Colortronic*, en el cual se obtuvieron pequeños fragmentos de las mezclas de aproximadamente de 2 a 5 mm de diámetro.

Las películas se elaboraron mediante la técnica de moldeo por compresión, utilizando una prensa con calentamiento de marca *Carver* con una presión máxima de 18, 000 psi.

El procedimiento que se siguió para la elaboración de éstas fue el siguiente:

---

\* Un diagrama de la cámara se muestra más adelante en la sección de instrumentación y equipo.

- Se pesó 2.5g de la muestra previamente molida, los fragmentos se colocaron distribuidos en el centro de una lamina cuadrada de aluminio recubierta con teflón de marca *McMaster-Carr* de aproximadamente 20 cm de longitud, por encima de la muestra se coloca otra lámina de iguales características de forma que quede el material entre las dos láminas, éstos se colocan dentro de la prensa que esta programada a una temperatura de aproximadamente 265°C (510 °F).
- El material tarda en fundir de 1.5 a 5.5 minutos aproximadamente, dependiendo del contenido de PEN en la muestra. Ya que al aumentar la concentración de PEN, la muestra tarda mayor tiempo en fundirse.
- Una vez fundido el material se somete a una serie de compresión-descompresión de manera continua a fin de obtener una película de espesor relativamente homogéneo.
- Al término de este tratamiento, la película se somete a una presión total de 18 000 psi durante 1 minuto, para que se homogenice.
- Inmediatamente después la película se somete a un enfriamiento súbito, sumergiendo las láminas de teflón en agua a temperatura ambiente.
- Este proceso de enfriado súbito tarda aproximadamente 30 segundos, después de esto, la película se retira de las láminas de teflón manteniéndose aún sumergida en agua, para facilitar su desprendimiento.

A las películas obtenidas mediante el anterior procedimiento, se les mide el espesor con un micrómetro de marca *Mitutoyo Absolute*. Con éste micrómetro se mide el espesor de diferentes zonas de la película y se calcula el promedio, éste es el valor que se toma como dato. La determinación del espesor promedio es importante, ya que las pruebas de permeabilidad que se realizaron con ellas afectan directamente en los resultados.

#### **2.4 Técnicas Analíticas de Caracterización.**

##### **2.4.1 Medición de permeabilidad de las películas.**

Las mediciones de permeabilidad tanto al oxígeno ( $O_2$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ) se realizaron en el Departamento de Macromoléculas del *Case Western Reserve University (CWRU)* a cargo del Dr. Sergei Nazarenko. En el equipo *OX-TRAN*, en el que se obtuvieron datos de coeficientes de difusividad, solubilidad, permeación al oxígeno ( $O_2$ ).

Para las determinaciones de las propiedades de transporte al dióxido de carbono ( $CO_2$ ) se uso el equipo *PERMATRAN-C* para obtener datos de permeabilidad, solubilidad y coeficientes de difusión.

Las muestras en forma de películas se les determinó el espesor, el cual es un dato importante relacionada con la permeabilidad. En la Tabla 2.4.1.1, se encuentran los valores de los espesores promedio medidos en el laboratorio.

Concentración	Espesor ( $\mu\text{m}$ )	Desviación estándar
PET	70	6.8
90/10	72	7.2
70/30	73	6.9
60/40	76	8.9
50/50	63	8.7
30/70	72	9.2
10/90	91	10.1
PEN	78	7.6

Tabla 2.6.1.1. Espesores de películas

#### 2.4.2 Análisis Térmico Diferencial de Barrido (DSC).

Uno de los métodos más precisos para conocer el comportamiento térmico de muchos materiales, entre ellos los polímeros, es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés). El principio básico de este método es medir la diferencia del flujo de calor desprendido a partir de dos muestras colocadas en dos zonas diferentes, una de ellas es una muestra testigo que generalmente es indio. Para analizar las propiedades térmicas de las mezclas obtenidas se utilizó la técnica de DSC. Las condiciones a las cuales se corrieron las muestras son las siguiente :

- Se calentó las muestras desde 30°C hasta 95°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min manteniéndose a ésta temperatura por 3 minutos;
- Posteriormente se enfría la muestra hasta 30°C a una velocidad de enfriamiento de 10°C/min.
- Finalmente se calienta la muestra desde 30°C hasta 300°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

### 2.4.3 *Análisis por Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN <sup>1</sup>H).*

Una de las técnicas analíticas más usadas para la determinación de la estructura química de muchos compuestos orgánicos, y además de poder cuantificar el número de átomos de hidrógeno exactos presentes en una molécula, de su configuración estereoquímica, etc, es la Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN <sup>1</sup>H).

Un espectro de RMN es una gráfica de la intensidad de señal (medida en ppm) en función de la frecuencia de energía electromagnética que liberan los diversos núcleos de una muestra. La interpretación de un espectro de RMN<sup>1</sup>H se inicia con la identificación del número de señales distintas que corresponden a las clases de protones presentes en la molécula de estudio.

La intensidad relativa de una señal en la espectroscopia de RMN<sup>1</sup>H es proporcional al número de protones que contribuyen a la señal. La elevación vertical del escalón de una curva de integración sirve para calcular la relación del número de átomos de hidrógeno que dan origen a cada señal.

Para el análisis espectroscópico de las mezclas PET/PEN, las muestras (aproximadamente 20 mg) fueron disueltas en una mezcla de ácido trifluoroacético y cloroformo deuterados en una relación 30/70 en volumen. Las propiedades de los solventes se muestran en la Tabla 2.1.2

Los experimentos de RMN<sup>1</sup>H se realizaron en Espectrómetro de marca *Bruker Avance 400*, con una frecuencia de 400 MHz, que cuenta con un magneto de 9.3950 T, Software XWIN-NMR 3.0, secuencia de pulso zg 30 para hidrógeno, Con una sonda para líquidos: BBI 400MHz SB 5 mm con gradiente Z.

#### *2.4.4 Medición de la Viscosidad Inherente.*

La medición de la viscosidad de un sistema polimérico es muy importante, ya que es ahí donde se establece una relación directa con el peso molecular de los polímeros. Los solventes usados en esta parte experimental están listados en la tabla 2.2.3 en donde también se muestran sus propiedades.

Una de las características principales de los polímeros es el poseer pesos moleculares elevados, y es mediante el cálculo de la viscosidad intrínseca que se puede tener una representación del cambio del peso molecular que le ocurre a un polímero cuando es procesado.

El disolvente utilizado fue una mezcla de fenol/tetracloroetano en relación 60/40 en peso. Las muestras analizadas fueron las películas, incluyendo también muestras los homopolímeros procesados puros procesados.

Las concentraciones de la muestras utilizadas fueron de aproximadamente de 0.25 y 0.05 g/dL, utilizando la siguiente técnica para la preparación de éstas:

- se pesa 0.63 g de muestra polimérica y se disuelven en 20 mL de el solvente a una temperatura aproximada de 120°C con agitación vigorosa.
- Una vez disuelto completamente, la solución se filtra y se deja enfriar a temperatura ambiente.
- La solución se afora en un matraz de 25 mL con la solución de fenol/tetracloroetano.
- La solución se vierte el en viscosímetro que debe estar perfectamente limpio.
- La temperatura del baño térmico permanece a 25°C  $\pm$  0.05°C.

- Se mide el tiempo de escurrimiento del disolvente. Cada vez que fue necesario preparar nuevo solvente, se volvió a determinar este tiempo, ya que esto afecta directamente a la disolución con muestra polimérica.
- Se realizaron 7 mediciones de tiempo de escurrimiento por cada muestra.

El cálculo de la viscosidad inherente se realizó utilizando la ecuación 2.6.4.2, la cual involucra el cálculo de la viscosidad relativa, ecuación 2.6.4.1 :

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (2.4.4.1)$$

en donde

$t_0$  es el tiempo de escurrimiento promedio del disolvente

$t$  es el tiempo de escurrimiento promedio de disolución polimérica.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_r)}{C} \quad (2.6.4.2)$$

en donde:

$\eta_r$  es la viscosidad relativa

$C$  es la concentración del polímero en la solución en g/dl.

# CAPITULO

## III

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

## CAPITULO III

## RESULTADOS Y DISCUSION

## 3.1 Tratamiento Previo de los polímeros. Secado

Debido a que los poliésteres son materiales higroscópicos, por tener en sus cadenas principales grupos éster, capaces de atrapar humedad de la atmósfera, antes del procesamiento se debe eliminar el agua retenida por éstos, ya que cuando se someten a altas temperatura se pueden presentar reacciones de degradación. Los polímeros en forma de pellets\* se secaron mediante la técnica que se describe en la sección 2.2.1 y para verificar que el material se encuentre seco, se determina la pérdida de peso de los materiales a estudiar mediante el análisis termogravimétrico. Para realizar el análisis termogravimétrico de los homopolímeros se utilizó un aparato de TGA modelo 2950 de la marca TA Instruments. El termograma se muestra en la figura 3.1.1.

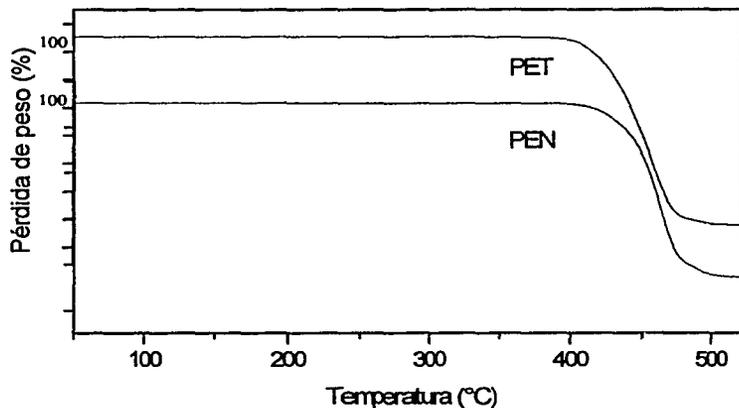


Diagrama 3.1.1. ITGA de los homopolímeros en forma de pellet.

\* Los pellets son pequeños gránulos con diámetro aproximado de 2 mm aproximadamente

Como se puede observar en la figura 3.1.1, el peso de las muestras es constante desde el inicio del calentamiento hasta una temperatura de aproximadamente 400°C, lo que indica que las muestras no contenían agua, de lo contrario se podría observar variación del peso a una temperatura de ebullición del agua (~93°C); en esta temperatura de 400°C se observa una drástica caída, la cual indica la temperatura de descomposición.

### 3.2 Condiciones de reacción en la cámara de mezclado.

Las condiciones de operación que se utilizaron para el procesamiento de los polímeros se muestra en la tabla 3.2.1. Cuando los polímeros son sometidos a altas temperatura en presencia de O<sub>2</sub>, presentan degradación, factor que afecta directamente a la reacción de transesterificación, por lo que es necesario mantener una atmósfera inerte para evitar cualquier reacción secundaria, en este caso se utilizó nitrógeno. Lo anterior se observa porque las mezclas realizadas en presencia de aire son quebradizas por lo que fue necesario modificar la atmósfera. Las mezclas que se elaboraron fueron las siguientes utilizando las relaciones en peso de PET/PEN: 90/10, 70/30, 60/40, 50/50, 30/70 y 10/90, esta relación de concentraciones se eligieron para tener un amplio rango para observar el cambio de propiedades que presentan las mezclas.

Atmósfera	Nitrógeno
Flujo	0.42m <sup>3</sup> /h
Velocidad de mezclado	20 rpm
Temperatura	280°C
Tiempo de procesamiento	6 min
Carga total	45 g

Tabla 3.3.1. Condiciones de operación

La técnica de procesamiento se describe en la sección 2.2.2. Para fijar el tiempo de procesamiento se realizaron varias pruebas, mezclando una relación de 50/50 en peso a diferentes tiempos de procesamiento a 6, 9 y 12 minutos, estas mezclas se caracterizaron por DSC, y se observó que los termogramas eran prácticamente

iguales, por lo que se escogió el menor tiempo a fin de que el material se expusiera poco tiempo al calor, para evitar una posible degradación.

De la misma forma se hicieron pruebas a diferentes velocidades de mezclado con la misma concentración (50/50), y se no se observó en los termogramas de DSC ninguna diferencia muy apreciable.

### *3.3 Elaboración de las películas por la técnica de compresión*

Las películas se hicieron mediante la técnica de compresión y se encuentra detallada en la sección 2.2.3. esta técnica es utilizada para la elaboración de películas, sin embargo es frecuente que la películas hechas de ésta forma, presentan varios problemas como:

1. Formación de burbujas,
2. Una apariencia no homogénea de la película causada por diferencia de velocidades de fusión de la mezcla.
3. Diferencias de espesor en diferentes zonas de las películas.

Los problemas de formación de burbujas y diferencias de espesor se solucionaron haciendo varias pruebas en la prensa sometiendo al material a una serie de compresión-descompresión de manera continua y cambiando de posición las placas que contenedoras del material para hacer que cada parte de las placas recibieran la misma presión. El problema de la apariencia no homogénea depende mucho de la cantidad de PEN en la muestra, ya que es éste el que posee una temperatura mayor de fusión. Se realizaron varias pruebas teniendo como límite inferior la temperatura de fusión del PET, que tardó aproximadamente 1.5 minutos en fundirse y obtener una película uniforme, y como límite superior al PEN con un tiempo de fusión de 5.5 minutos. Las películas con composiciones intermedias se elaboraron dentro de éste límite de temperaturas de fusión.

#### *Propiedades de las películas PET/PEN.*

##### *3.4.1.1 Análisis de las propiedades térmicas de las películas*

En la figura 3.4.1.1 se muestran los termogramas de cada una de la películas en los cuales se observa una temperatura de transición vítrea, un pico exotérmico correspondiente a la temperatura de cristalización, y

un pico endotérmico, el cual corresponde a la temperatura de fusión de los cristales formados. En el caso del PEN y la composición 10/90, la pendiente correspondiente a la  $T_g$  se notan muy poco, si embargo existe un pequeño cambio de pendiente.

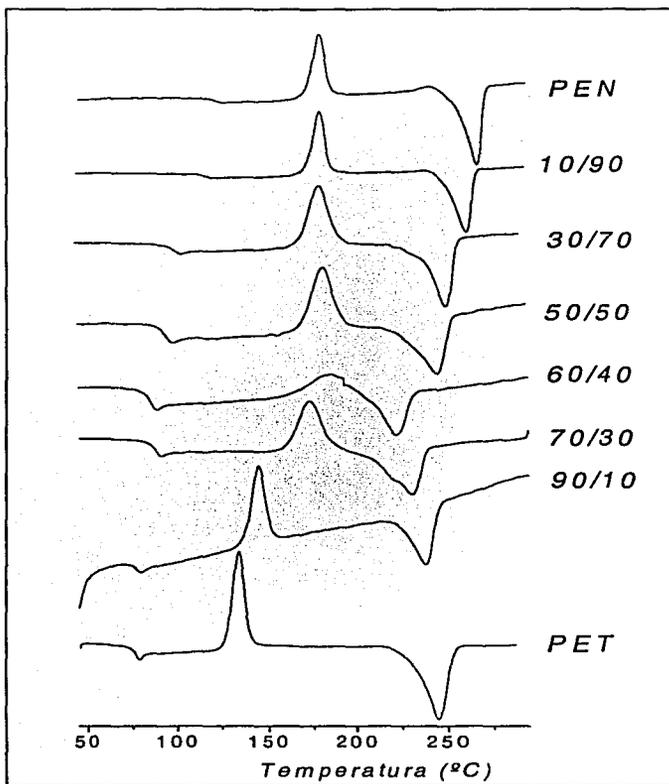


Figura 3.4.1.1 Curvas de DSC en películas de mezclas PET/PEN

En éstos termogramas, se observa claramente que el aumento de PEN en la mezcla afecta directamente tanto a la temperatura de cristalización como a la temperatura de fusión. El pico exotérmico se atribuye a la formación de cristales del PET y PEN cuando se trata de los homopolímeros, sin embargo en la mezcla, éste pico exotérmico es debido a la formación de cristales en zonas en donde se pudiera encontrar el PET, el PEN ó una nueva estructura formada por los dos homopolímeros. En la tabla 3.4.1.2, se muestran los datos correspondientes a la información obtenida de los termogramas.

	T <sub>g</sub> °C	T <sub>c</sub> °C	T <sub>f</sub> °C	H <sub>c</sub> (J/g)	H <sub>f</sub> (J/g)
PEN	121.6	179.4	266.8	21.3	33.7
10/90	116.4	180.3	262.0	23.7	30.1
30/70	100.0	180.2	251.8	21.6	22.5
50/50	93.3	181.4	246.1	13.0	13.5
60/40	84.4	186.2	222.9	5.4	13.2
70/30	86.8	172.7	230.6	21.8	22.2
90/10	76.6	144.4	237.9	9.8	10.2
PET	75.5	133.8	245.0	25.3	37.0

Tabla 3.4.1.2. Datos obtenidos de los termogramas de DSC

En ésta tabla se observa la gran diferencia que existe entre las temperaturas de cristalización del PET y PEN puros, las cuales son de 133.8 y 179.4°C respectivamente. En las mezclas también se observa un solo pico exotérmico de cristalización con valores intermedios entre el PET y PEN.

El pico endotérmico en las curvas de DSC es la temperatura de fusión de las fases cristalinas de PET y PEN, las cuales corresponden a 245°C y 266.8°C respectivamente, de la misma forma en las mezclas el pico de fusión corresponde a la temperatura y entalpía de fusión de los cristales de las regiones con PET, PEN y la nueva estructura formada.

En ambos casos la temperatura de cristalización y de fusión aumenta conforme aumenta la cantidad de PEN. Ya que estos picos son atribuidos a la temperatura de cristalización y fusión dentro de la mezcla, si la cantidad de PEN aumenta, la temperatura de cristalización y fusión de la mezcla se acerca más al PEN, dado que se observa solo un pico, no es posible distinguir diferentes fases.

En la figura 3.4.1.3 se muestra una ampliación de la temperatura de transición vítrea de los homopolímeros y de las mezclas. Los valores de las  $T_g$ 's se determinaron mediante el criterio del punto medio del cambio de pendiente.

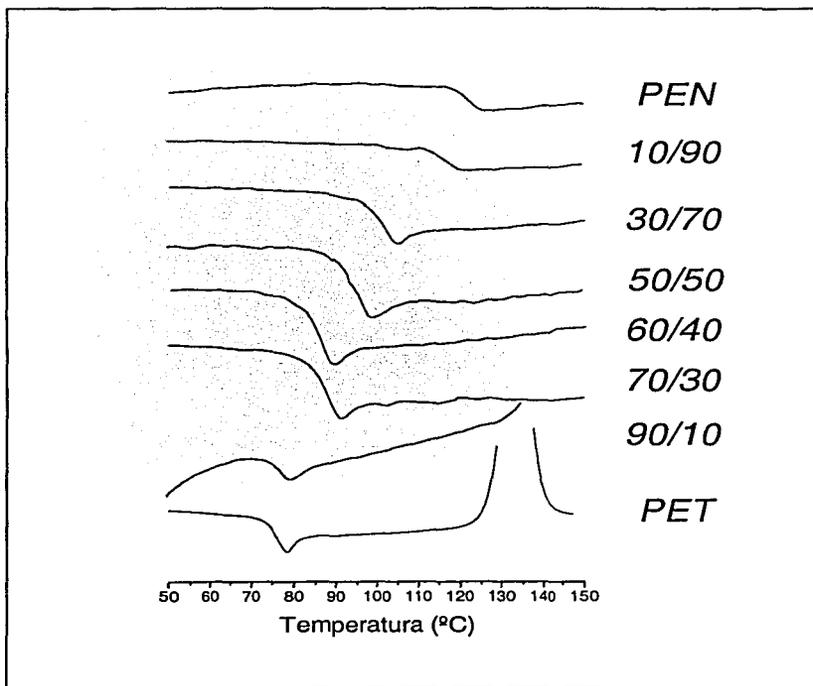


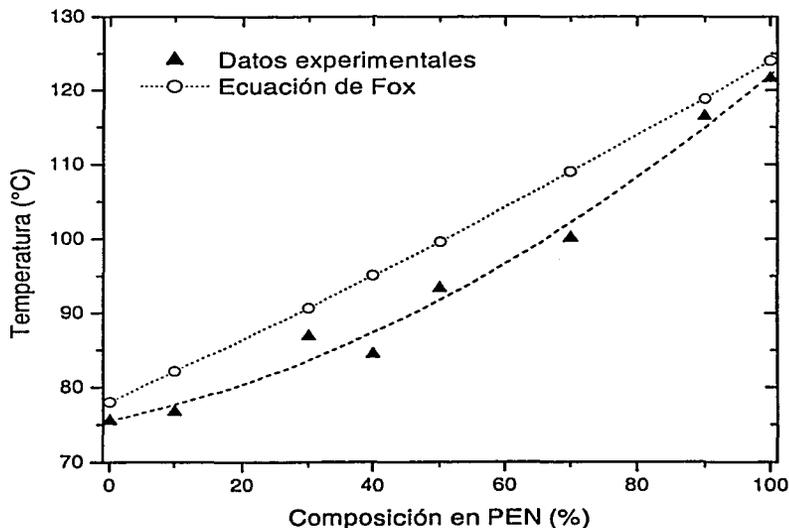
Figura 3.4.1.3. Temperatura de transición vítrea

En ésta figura se observa el cambio de la temperatura de transición vítrea de las películas de las curvas de DSC. En todas las mezclas se observa solo un cambio de pendiente (una  $T_g$ ), la cual se ve afectada

directamente con el aumento de la cantidad de PEN en la mezcla. Como sucede con la temperatura de cristalización y fusión.

En la gráfica 3.4.1.4, se encuentra representada la temperatura de transición vítrea con respecto al contenido de PEN en la mezcla. Se hace una comparación de la  $T_g$  experimental con la ecuación de Fox

$$\sum w_i * (1 - T_g / T_{gi}) = 0 \quad (3.4.1.4)$$



Gráfica 3.4.1.3. Temperatura de transición vítrea

Como se puede observar en éste gráfico, la  $T_g$  experimental se mantiene por debajo de la ecuación de Fox, el comportamiento no es muy similar. El coeficiente de correlación lineal es de 0.977, sin embargo en una regresión polinómica de segundo grado se obtiene un coeficiente de correlación de 0.99, por lo que se considera que el comportamiento no es lineal. Los datos obtenidos de los cálculos a partir de la ecuación de Fox se encuentran representados en la tabla 3.4.1.4

	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>g</sub> Ec. Fox (°C)
PEN	121.6	124
10/90	116.4	118.8
30/70	100.0	108.9
50/50	93.3	99.5
60/40	84.4	95.0
70/30	86.8	90.6
90/10	76.6	82.1
PET	75.5	78

Tabla 3.4.1.4. T<sub>g</sub> experimental y T<sub>g</sub> calculada

El calor de cristalización y el de fusión se obtienen de las regiones exotérmicas y endotérmicas de las curvas de DSC respectivamente como se muestran en la figura 3.4.1.1. El calor de fusión total que se observa en el termograma, es el calor total de fusión de el PET y el PEN en la mezcla, ambos calores son menores en el mezclado. Los datos se encuentra tabulados en la tabla 3.4.1.2. Se observa que el calor de cristalización y fusión para las mezclas es menor que el de los homopolímeros puros, existe un mínimo en una composición de 40 % de PEN, lo que quiere decir que es mas difícil la cristalización en las mezclas, especialmente en una relación de 60/40.

De los datos obtenidos de los termogramas es posible calcular el porcentaje de cristalinidad de los homopolímeros. Para calcular la cristalinidad se utilizó la ecuación 3.4.1.5, los resultados se muestran en la tabla 3.4.1.5

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H^{\circ}_m) * 100 \quad (3.4.1.5)$$

	$\Delta H^{\circ}_m$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	%X <sub>c</sub>
PET	135	33.7	24.9
PEN	103.4	37.0	35.8

Tabla 3.4.1.5 Cristalinidad de PET y PEN

En la ecuación 3.4.1.5, el término  $\Delta H_m^0$  es el calor de fusión de un cristal perfecto de cada uno de los homopolímeros, éste es un dato teórico. La cristalización ocurre cuando se calienta un polímero y se llega a dar un movimiento de cadenas lo suficiente para que puedan arreglarse de manera ordenada formando cristales. En los termogramas de DSC se observa un pico exotérmico para cada mezcla. El área bajo la curva del pico es el calor necesario para que suceda éste arreglo de las cadenas del polímero (formación de cristales), el cual se utiliza para conocer el porcentaje de cristalinidad alcanzado en el proceso. Utilizando la ecuación 3.4.1.5, en donde  $\Delta H_m$  es la entalpía experimental y  $\Delta H_m^0$  es la entalpía de fusión de un cristal ideal, 103.4 J/g y 135 J/g para el PEN y PET respectivamente. Hasta el momento no existe valores reportados de  $\Delta H_m^0$  para mezclas de estos dos polímeros, por lo tanto la cristalinidad de las mezclas no se puede calcular mediante este método<sup>19</sup>.

Lo anterior se explica debido a que se desconoce la cantidad exacta de PET y PEN dentro de la mezcla como homopolímero ni tampoco se conoce la relación de formación de una posible nueva estructura fusionada, al mezclarse se ha observado mediante resonancia magnética, que existe formación de un compuesto nuevo de manera cualitativa, por lo tanto se desconoce cual es la relación verdadera que no reaccionó de los dos homopolímeros durante el procesamiento.

### 3.4.1.2 Análisis de la microestructura

El análisis de la estructura de la mezcla se analizó mediante Resonancia Magnética Nuclear Protónica. En la figura 3.4.1.2, se muestra el espectro de RMN<sup>1</sup>H, de las películas de mezclas PET/PEN, en este diagrama se observa tres picos, de los cuales el pico que se encuentre en la región entre 4.92 y 4.86 son los protones alifáticos que están entre dos unidades de tereftalato consecutivas, TET; el pico que se encuentra en la región de 5.0 a 4.98 son los protones se encuentran entre dos unidades de naftalato, NEN; el pico más pequeño que se encuentra en la región de 4.98 a 4.92 son las unidades de tereftalato son adyacentes a las unidades de naftalato, TEN, esto es el producto formado por la reacción de transesterificación<sup>19</sup>. Como se puede observar en el diagrama 3.4.1.2, el pico correspondiente al producto de la reacción es siempre menor

que los correspondientes a con homopolímeros. En la grafica 3.4.1.3 se muestra el avance de la reacción con respecto a % de PEN en la mezcla<sup>19</sup>.

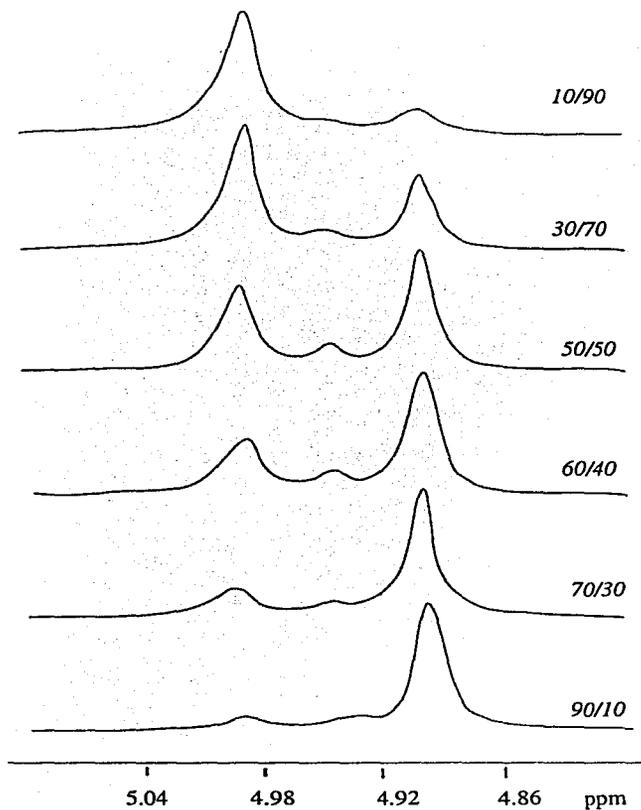
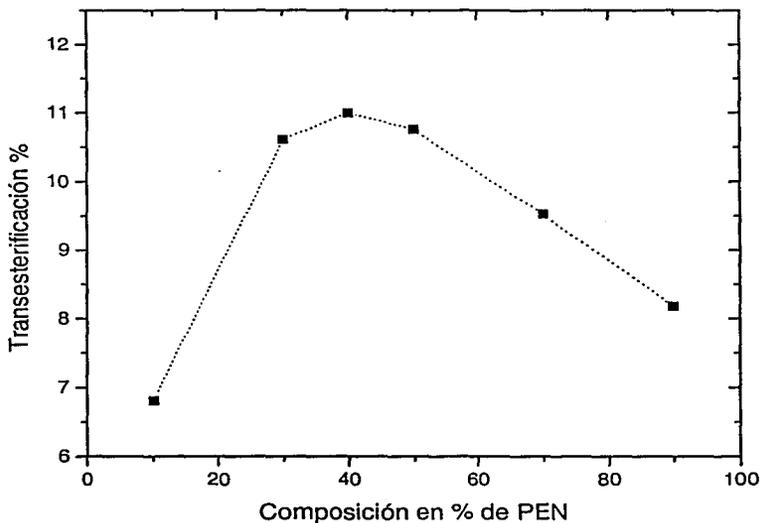


Figura 3.4.1.2. Espectro de RMN<sup>1</sup>H, de las películas de PET/PEN



Gráfica 3.4.1.3. Avance de la reacción de transesterificación con respecto a la cantidad de PEN.

Como se puede observar, el % de transesterificación no muestra una dependencia directa con la cantidad de ninguno de los homopolímeros, mostrando un máximo en una concentración de 40 % de PEN<sup>19</sup>, en este caso cercana al 11%. El porcentaje de transesterificación alcanzado por la reacción, se calculó mediante análisis de las intensidades de los picos observados en el espectro RMN<sup>1</sup>H con la ecuación 3.4.1.3

$$f_{TEN} = \frac{I_{TEN}}{I_{TEN} + I_{TET} + I_{NEN}} \quad (3.4.1.3)$$

Por otro lado el espectro de RMN<sup>1</sup>H, es útil para determinar características acerca de la microestructura del material tales como el grado de alatoriedad y el tipo de copolímero, lo que se determina por medio de probabilidades de los segmentos de los polímeros. Existe una probabilidad de encontrar a una unidad de tereftalato unida a una de naftalato, ecuación 3.4.1.4; otra probabilidad de encontrar una unidad

naftalato unida a una de tereftalato, ecuación 3.4. 1. 5; y la suma de las dos probabilidades es el grado de aleatoriedad, ecuación 3.4.1.6.

$$P_{NT} = \frac{I_{TEN}/2}{\left(I_{TEN}/2\right) + I_{NEN}} \quad (3.4.1.4)$$

$$P_{TN} = \frac{I_{TEN}/2}{\left(I_{TEN}/2\right) + I_{TET}} \quad (3.4.1.5)$$

$$B = P_{NT} + P_{TN} \quad (3.4.1.6)$$

El grado de aleatoriedad del copolímero formado se calcula mediante la ecuación 3.4.1.6, en donde B determina el tipo de copolímero formado; si  $B=1$ , el copolímero es alternante o totalmente al azar; para  $B=2$ , se trata de un copolímero en bloques; y si  $B=0$ , es una mezcla física. El grado de aleatoriedad se refiere al contenido de heterosecuencias ( $f_{TEN}$ ) en las mezclas PET/PEN dividida por la aleatoriedad del copolímero que corresponde a la misma composición de PET y PEN.

En la grafica 3.4.1.4, se muestra el grado de aleatoriedad de las mezclas PET/PEN. En ésta grafica se observa que no existe una dependencia de la estructura con la cantidad de cada uno de los homopolímeros, por lo tanto el grado de transesterificación de las mezclas no determina la microestructura en este caso. Sin embargo para cada muestra el grado de aleatoriedad es menor que 1 y mayor que cero, por lo que se trata de un copolímero al azar.

(%PEN)	$I_{TET}$	$I_{NEN}$	$I_{TEN}$	$P_{NT}$	$P_{TN}$	B
10	4.63	0.84	0.4	0.192	0.041	0.233
30	3.63	1.56	0.73	0.189	0.091	0.280
40	4.6	2.8	1.01	0.152	0.098	0.251
50	3.88	3.33	0.87	0.115	0.100	0.216
70	2.72	4.56	0.92	0.091	0.144	0.236
90	0.81	4.22	0.48	0.053	0.228	0.282

Tabla 3.4.1.4. Aleatoriedad de las mezclas PET/PEN.

### 3.4.1.3 Viscosimetría de las películas. Medición de la viscosidad inherente.

En la gráfica 3.4.1.3 se muestra la variación de la viscosidad inherente en función de la concentración de PEN. La viscosidad se calculó mediante la ecuación 3.4.1.3,

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_r)}{C} \quad (3.4.1.3)$$

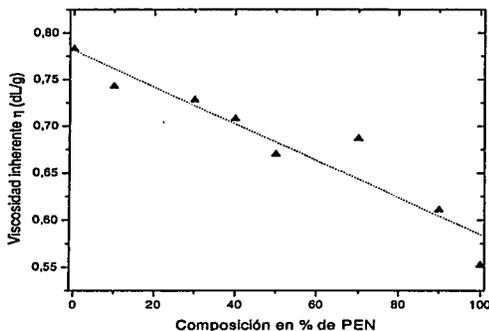
donde  $\eta_r$ , está dado por la ecuación 3.4.1.2:

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad (3.4.1.2)$$

Como se puede observar en esta gráfica la viscosidad desciende conforme aumenta la cantidad de PEN en la mezcla. La viscosimetría es una técnica ampliamente utilizada como una herramienta para el cálculo de pesos molecular especialmente de los polímeros. La viscosidad intrínseca  $[\eta]$ , esta relacionada con el peso molecular mediante la ecuación de Mark-Houwling, sin embargo ésta ecuación depende de dos constantes las cuales no existen reportadas en la literatura para la mezcla de polímeros que se estudiaron en este trabajo, por lo tanto no es posible calcular el peso molecular de las mezclas. Sin embargo se calculó la viscosidad intrínseca para los homopolímeros, mediante el procedimiento de disoluciones. La  $[\eta]$  se obtiene al graficar la viscosidad específica entre la concentración contra la concentración y extrapolar a cero, la ordenada al origen es precisamente la viscosidad intrínseca. Los valores obtenidos fueron 0.79 y 0.51 para PET y PEN respectivamente, utilizando la misma mezcla de disolventes (fenol/tetracloroetano).

El comportamiento de la viscosidad de las mezclas es de forma casi lineal, al hacer una regresión lineal, se obtiene un coeficiente de correlación de 0.95 lo que puede ayudar a describir viscosidades intermedias.

$$[\eta] = \frac{\eta_{esp}}{C} \quad C \rightarrow 0$$

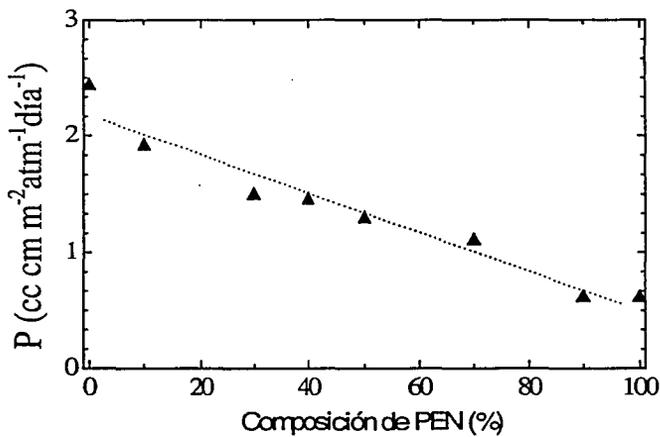
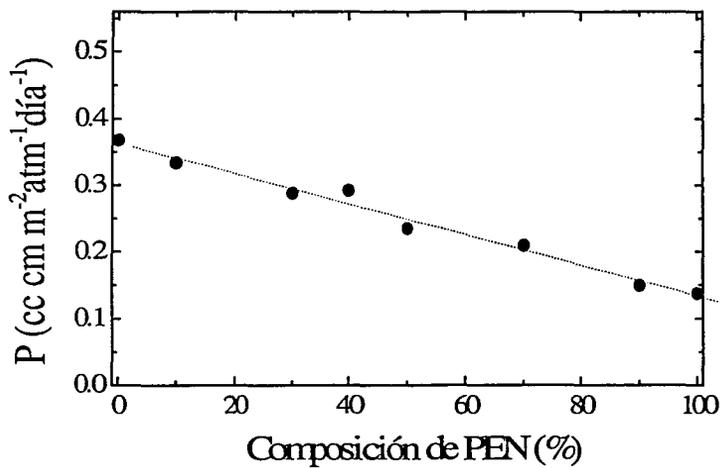


Gráfica 3.4.1.3 Viscosidad Inherente de películas de mezclas PET/PEN

### 3.4.2 Permeabilidad de las películas.

Las mediciones de permeabilidad tanto al oxígeno ( $O_2$ ) y dióxido de carbono ( $CO_2$ ) se realizaron en el Departamento de Macromoléculas del Case Western Reserve University (CWRU) a cargo del Dr. Sergei Nazarenko. En el gráfico 3.4.2.1 se muestra la variación de la permeabilidad a  $CO_2$  de las películas de mezclas PET/PEN con el contenido en porcentaje de PEN, 0% corresponde a una película de PET puro, mientras que 100% corresponde a PEN puro. La permeabilidad medida en este caso es al  $CO_2$ . De la misma manera se presenta en el gráfico 3.4.2.2 la permeabilidad al  $O_2$  de las mismas películas.

Como puede observar el comportamiento de la permeabilidad de las películas de mezclas PET/PEN es muy similar en presencia de  $CO_2$  y  $O_2$ . Debido a la estructura molecular el PEN, la cual presenta mas rigidez de las cadenas, la cual se relaciona con su alta temperatura de transición vítrea, su permeabilidad a éstos gases es menor que la que se presenta en el PET puro, su  $T_g$  es mas baja, por lo tanto presenta mas movilidad de las cadenas.

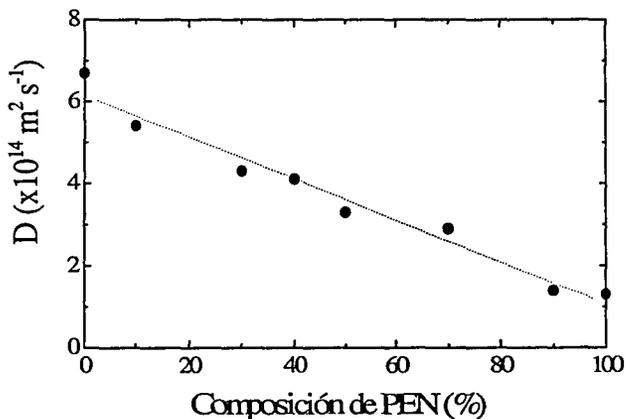
Gráfica 3.4.2.1. Permeabilidad al  $\text{CO}_2$ .Gráfica 3.4.2.2. Permeabilidad al  $\text{O}_2$ .

La permeabilidad es función de la difusividad y de la solubilidad. La difusividad del  $\text{CO}_2$  se encuentra representada en la grafica 3.4.2.3, y para el  $\text{O}_2$  se muestra en la grafica 3.4.2.4. como se puede observar en estas dos graficas, se ven afectadas directamente con la composición de PEN en la mezcla. Las mezcla PET/PEN disminuyen su difusividad al aumentar la concentración de PEN en la muestra porque al aumentar la cantidad de cadenas de polímero con una rigidez como la del PEN, la difusión de las moléculas penetrantes es más difícil, por lo tanto se observa una disminución.

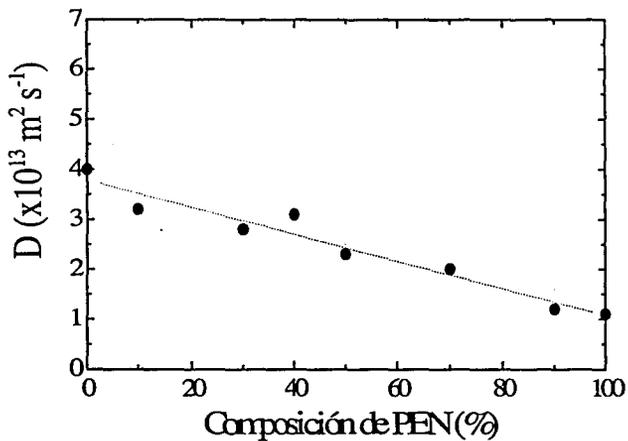
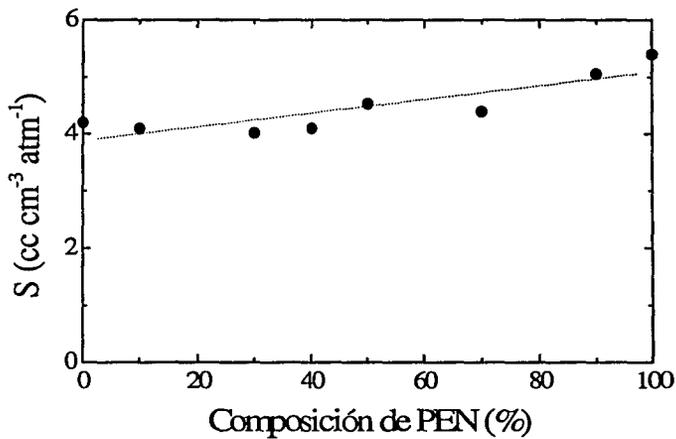
En la grafica 3.4.2.5 y 3.4.2.6 se muestra la variación de la solubilidad de  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  respectivamente en las mezclas PET/PEN. La solubilidad presenta un comportamiento similar para los dos gases, aunque es mayor la que se presenta en el caso del  $\text{CO}_2$ , la solubilidad para el PET es mayor que para en PEN como homopolímeros puros, si embargo en la mezclas la variación de la solubilidad es muy poca, se mantienen casi constante, aunque con un ligero aumento al aumentar la cantidad de PEN en la mezcla haciendo una pendiente positiva.

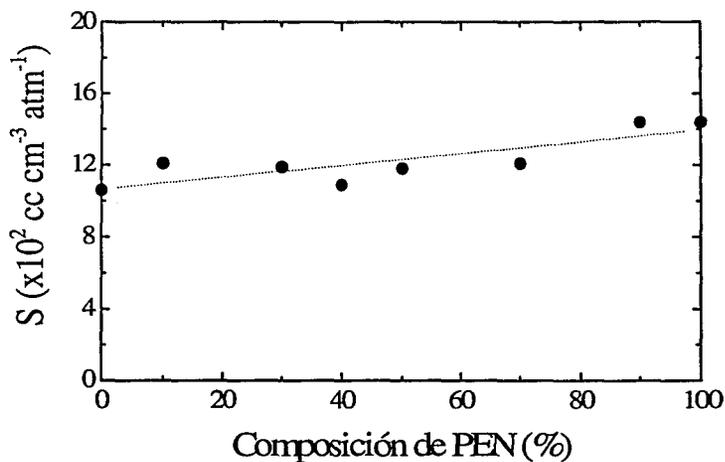
La permeabilidad es la rapidez con la que pasa un gas o un vapor a través de un polímero, lo que involucra la solubilidad y la difusividad. Como se ha demostrado estos factores están directamente relacionados con la morfología del material. La permeabilidad de un polímero al gas o vapor es el producto de la solubilidad del gas o vapor en el polímero por el coeficiente de difusión. Es una medida directa de la velocidad de transferencia del vapor a través de una unidad de espesor de la película del polímero por unidad de área y diferencia de presión a través de la misma, para evaluarla se multiplica por unidades de flujo, por lo cual las unidades están dadas en<sup>14</sup>:

$$[P] = (\text{Unidades de longitud/unidades de área}) * \text{unidades de flujo}$$



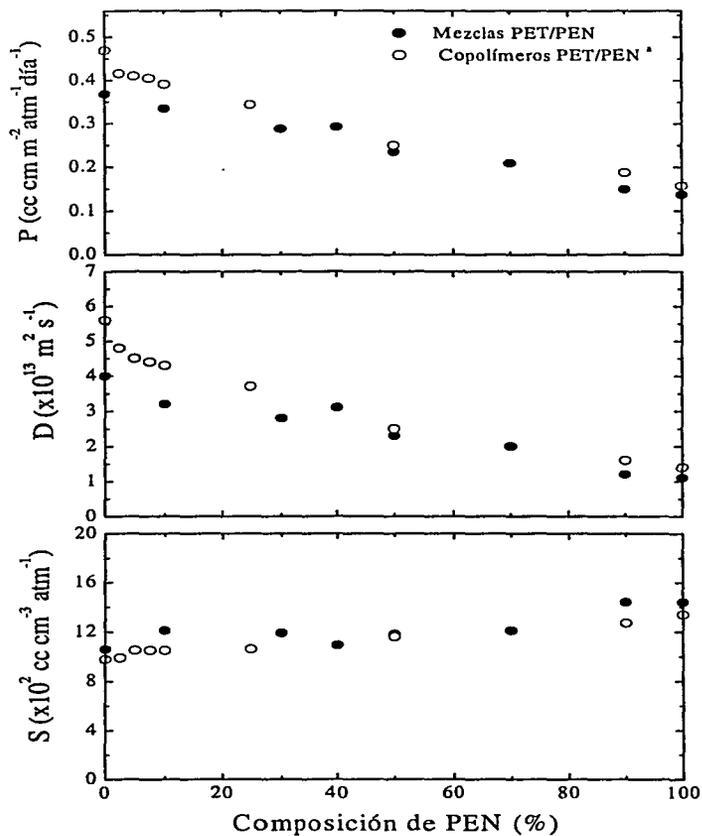
Grafica 3.4.2.3. Difusividad al  $\text{CO}_2$ .

Gráfica 3.4.2.4. Difusividad al  $O_2$ .Gráfica 3.4.2.5. Solubilidad al  $CO_2$ .



Grafica 3.4.2.6. Difusividad al  $\text{O}_2$ .

En la gráfica 3.4.2.7, se muestra una comparación de la permeabilidad, difusividad y solubilidad al  $\text{O}_2$ . La muestras de los copolímeros son comerciales. Se observa que el comportamiento de la mezclas y los copolímeros en presencia de oxígeno es muy similar aunque ligeramente mayor la permeabilidad en los copolímeros, por lo que se considera que la estructura es similar.



Grafica 3.4.2.7. Comparación de las mezclas con los copolímeros de PET/PEN

# CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

Con base a los objetivos planteados en el desarrollo de este trabajo se analizó las propiedades de barrera a  $\text{CO}_2$  y  $\text{O}_2$  que presentan las mezclas de PET/PEN, estudiando de igual manera sus propiedades térmicas y el grado de transesterificación alcanzado durante el mezclado de los polímeros.

De los resultados de las propiedades de barrera a  $\text{CO}_2$   $\text{O}_2$  de las películas de PET/PEN se encontró que la permeabilidad del material decrece conforme aumenta la cantidad de PEN en la mezcla, estas propiedades de barrera se relacionaron con la morfología del material, específicamente con la cristalinidad que presenta la mezcla, a pesar de que en este trabajo no se logró determinar el grado de cristalinidad de las mezclas, ya que no es posible conocer la relación de las fases, se calculó el grado de cristalinidad de los homopolímeros, y se encontró que el PEN es más cristalino, lo cual coincide con lo reportado en la literatura, esto quiere decir que cuando el PEN se encuentra en mayor cantidad en la mezcla el material presenta fases cristalinas debidas a la presencia del PEN si embargo este es un punto que debe analizarse con más detalle con otro tipo de técnica ya que hasta el momento no se puede aseverar que el material es más cristalino conforme aumenta la cantidad de PEN y por lo tanto sea esta la causa de la disminución de la permeabilidad en las mezclas.

Otro de los objetivos planteados, fue analizar el efecto de la variación de la concentración de las mezclas en las propiedades del material, para lo cual se analizaron las propiedades térmicas, de viscosimetría y grado de transesterificación. Este punto es muy importante, ya que como se sabe, el PEN es un polímero más caro que el PET, y un buen resultados hubiera sido que con muy poca cantidad de PEN en la mezclas las propiedades de permeabilidad se modificaran lo suficiente para considerarlo como una opción para la industria. En este caso el decremento de la permeabilidad con el aumento del PEN presenta un cambio de manera lineal.

El análisis térmico se determinó mediante Análisis Diferencial de Barrido (DSC); los termogramas de DSC mostraron una sola temperatura de transición vítrea para todas las mezclas, la cual aumenta conforme aumenta la cantidad de PEN en la mezcla; por otro lado a partir de los termogramas se determina la

temperatura de cristalización, la temperatura de fusión y las entalpías de cristalización y fusión de la mezcla. Tales resultados mostraron una dependencia directa con la cantidad de PEN en la mezcla. También se obtuvieron las  $T_g$  de los homopolímeros puros.

Ya que estos polímeros son inmiscibles se logró llegar a un cierto grado de miscibilidad por medio del mezclado en fundido, lo cual se comprobó mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear (RMN<sup>1</sup>H).

Los espectros de RMN<sup>1</sup>H demostraron que en la región de los hidrógenos alifáticos, se observa presencia de grupos unidos tanto a unidades tereftalato como a unidades de naftalato, cabe destacar que este procedimiento es cualitativo y es suficiente para mostrar cierto grado de miscibilidad. En los termogramas de DSC se observa una  $T_g$ , lo cual confirma la miscibilidad de las mezclas; ésta  $T_g$  también es debida a la aleatoriedad del copolímero formado, el cual resultó ser al azar.

Debido a la rigidez estructural del PEN, la miscibilidad de éste en PET es menor que la del PET en PEN. Lo anterior se puede explicar porque cuando el PEN se encuentra en mayor cantidad (de una composición 50% o más) prevalecen las propiedades del PEN.

En general los resultados demostraron que las propiedades del PET se ven mejoradas por medio de su procesamiento con PEN, con la técnica utilizada en ésta investigación.

Como punto final, una comparación de las propiedades de barrera a  $O_2$  de las mezclas con copolímeros de PET/PEN demostró que el comportamiento es muy similar, lo cual significa que el método utilizado en esta investigación es una excelente opción que puede sustituir a los copolímeros, en este aspecto ya que en este caso el procesamiento reactivo es más barato y más sencillo en comparación con una copolimerización.

## GLOSARIO

- *Compatible*. Cuando dos polímeros inmiscibles se someten a un tratamiento que ayuda a que tengan una miscibilidad aparente.
- *Copolímero*. Polímero constituido por más de un tipo de monómero.
- *Elastómero*. Polímero que a temperatura ambiente conserva sus propiedades de elasticidad, (la movilidad de sus cadenas es alta) su Tg está por debajo de la temperatura ambiente, Caucho. Los científicos dicen que un caucho o elastómero es cualquier material capaz de poder ser estirado muchas veces su longitud original sin romperse, y luego vuelve a su tamaño original cuando cesa el estiramiento.
- *Dureza* Medida de la habilidad de una muestra para absorber energía mecánica sin romperse, generalmente definida como el área bajo una curva tensión-estiramiento.
- *Grado de cristalinidad*. Es relación que existe entre la parte cristalina y amorfa de un polímero
- *Higroscópico*. Material que retiene humedad.
- *Mezcla*. Combinación de polímeros que se encuentran unidos entre sí por fuerzas secundarias, no químicas, se les puede llamar copolímeros físicos.
- *Monómero*. Molécula pequeña que puede reaccionar químicamente para unirse con otras moléculas del mismo tipo, formando una gran molécula llamada polímero.
- *Pellets* . Los *pellets*, también llamados gránulos, que son pequeñas esferas de aproximadamente 2 mm de diámetro.
- *PEN* Abreviación en inglés del Poli(naftalato de etileno)
- *Permeabilidad*. Es la rapidez con la que un gas o vapor pasa a través de una matriz polimérica

- *PET*. Abreviación en inglés del Poli(terefalato de etileno)
- *Plastificante* Aditivo que reduce las fuerzas intermoleculares en los polímeros, generalmente se agrega a un polímero para disminuir su temperatura de transición vítrea
- *Polímero amorfo*. Polímero que presenta una conformación aleatoria. Que no posee un ordenamiento determinado. Los polímeros son amorfos cuando sus cadenas están entrelazadas de cualquier manera.
- *Polímero cristalino*. Polímero que presenta una conformación ordenada en dominios llamados lamelas. Los polímeros son cristalinos cuando sus cadenas se encuentran alineadas en cristales ordenados.
- *Polímero vítreo*. Polímero que se encuentra en estado duro y frágil.
- *Temperatura de transición vítrea*. Temperatura a la cual se producen movimientos de los segmentos de las cadenas de los polímeros, el polímero se reblandece.
- *Termofijo*. Material entrecruzado duro y no flexible. Los termofijos son distintos a los *termoplásticos*, que se hacen maleables cuando se los calienta. Como los termofijos son entrecruzados, no son maleables. Además se diferencian de los *elastómeros* entrecruzados. Los termofijos no son flexibles y no se extienden como los elastómeros.
- *Termoplástico*. Material que puede ser moldeado y que se le puede dar forma cuando es calentado.
- *Transesterificación*. Reacción entre un éster y un alcohol en la cual el grupo -O-R del éster y el grupo -O-R' del alcohol intercambian posiciones.
- *Viscosidad*. Resistencia al flujo cuando se aplica una fuerza a una solución o a un sólido fundido.
- *Volumen libre*. Son los huecos que no se encuentran ocupados por cadenas del polímero.

REF: 1, 7, 14, 32.

---

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Leszek A. Utracki. *Polymer Alloys and Blends*. Hanser Publishers, 1989.
2. Stephen Collins, et al *Macromolecules* 2000,33,2981-2988.
3. Wolf R. Vieth. *Diffusion in and through Polymers*. Hanser Publishers, 1991.
4. Shonaiké O. Gabriel, et al. *Polymer Blends and Alloys*. Marcel 1999.
5. Mashekar R.A., et al. *Transport Phenomena in Polymeric Systems*. Ellishorwood Limited 1989.
6. Kanchan Ghosal et al. *Pol. Adv, Technologies*, 5, pp 673-697, 1993.
7. [www.psrc.edu/index](http://www.psrc.edu/index).
8. J.B. Brolly, et al. *Journal of Polymer Science: part B*. Vol.,34,769-780 (1996).
9. A. Polyakova, et al. *J. Polym. Sci.:PartB:Polym. Physics.*, Vol. 39,1900-1910 (2001).
10. A. Polyakova, et al. *J. Polym. Sci.:PartB:Polym. Physics.*, Vol. 39, 1889-1899 (2001).
11. R.M. Barrer, J. A. Et al. *J. Polym. Sci.*, Vol 27, 177-197 (1958).
12. Stephen Collins, et al. *Polymer*, 42, 7695-7700. Elsevier Sci. (2001).
13. Serad G.E., et al. *Polymer*, 42, 6929-6943. Elsevier Sci. (2001).
14. Sperling L.H. *Introduction to Physical Properties of Polymer Science*. J. Wiley 1986
15. McGonigle E.A., et al., *Polymer*, 42, 2413-2426. Elsevier Sci. (2001).
16. Mutsumasa Kyotani, et al., *J. Macromol. Sci., Phys.*, B38(3), 197-215 (1999).
17. Cabrera G. Amadeo. *Estudio Cinético de la reacción de transesterificación entre PET/PEN: estudio con compuestos modelo*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Química. UNMA. 2001
18. Alexadrova et al., *Polymer*.,in print
19. Dae Woo Imh. Et al *J. of Polymer Science, Part A; Polymer Chemistry*, Vol 34,2841-2850 (1996).
20. Hao Ouyang, et al., *Polymer* 40, 5401-5406, (1999).
21. Michael L.Berins. *Plastic Engineering Handbook*. 5a. Ed. Chapman and Hall.

22. Elinor L. Bedia, et al. *Polymer* 42, 7299-7305 (2001).
23. Mark, et al. *Encyclopedia of polymer Science and Engineering*. 2a. Ed. (1996)
24. Kirk-Othmer. *Enciclopedia of chemical tecnology*. 13a ed. Wiley inter. Publication (1978).
25. Centro Empresarial del Plastico. Seminario PET. 1998.
26. Ricardo Po', et al. *Polymer for advanced Technologies Vol 7*, 365-373, (1995).
27. Tsutomu Asano, et al. *Polymer Vol. 40* 6475-6484, (1999).
28. John Curry, et al. *Plastics EGINEERING*, 37-39, Nov. (1990) .
29. Amoco Chemical. Bulletin FA-16b, Jan. 1996.
30. Amoco Chemical. Bulletin FA-24, 1997.
31. Amoco Chemical. Bulletin FA-4d, 1997.
32. Raimond B. Seymour. *Introducción a la Química de los polímeros*. Ed. Reverté.