



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA**

**ANÁLISIS DE MISCIBILIDAD DE MEZCLAS
PET/PEN EMPLEANDO LA TÉCNICA DE
CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

I N G E N I E R A Q U I M I C A

P R E S E N T A:

GUADALUPE ENEDINA LÓPEZ CORONADO



**DIRECTOR DE TESIS:
I.Q. EDUARDO VÁZQUEZ ZAMORA**

CIUDAD DE MÉXICO

2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "ZARAGOZA"

DIRECCIÓN

JEFE DE LA UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN
ESCOLAR
PRESENTE.

Comunico a usted que al alumno (a) López Coronado Guadalupe Enedina, con número de cuenta 08830673-5 de la carrera Ingeniería Química, se le ha fijado el día 29 del mes de Septiembre de 2017 a las 11:00 horas para presentar su examen profesional, que tendrá lugar en la sala de exámenes profesionales del Campus II de esta Facultad, con el siguiente jurado:

PRESIDENTE	DRA. MARINA CABALLERO DÍAZ
VOCAL	I.Q. EDUARDO VÁZQUEZ ZAMORA
SECRETARIO	M. EN C. CESAR SAÚL VELASCO HERNÁNDEZ
SUPLENTE	I.Q. ALDO FERNANDO VARELA MARTÍNEZ
SUPLENTE	Q.F.B. ERIK ABEL DE LOS SANTOS MATA

El título de la tesis que se presenta es: "Análisis de Miscibilidad de Mezclas PET/PEN empleando la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido".

Opción de Titulación: Convencional

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
México, D. F. a 29 de Agosto de 2017.


DR. VÍCTOR MANUEL MENDOZA NUNEZ
DIRECTOR

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA" CCIO

RECIBÍ:
OFICINA DE EXÁMENES PROFESIONALES
Y DE GRADO

Vo.Bo. 
I.Q. DOMINGA ORTIZ BAUTISTA
JEFA DE LA CARRERA DE I.Q.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, quien a pesar de todo jamás me ha abandonado y me da la fuerza para salir adelante frente a la adversidad.

A mis padres, quienes confiaron y creyeron siempre en mí brindándome su infinito amor y me convirtieron en la mujer valiente y decidida que cada día lucha por alcanzar sus metas. ¡Los amo infinitamente!

A mis hermanos, porque los nueve juntos conservamos en esencia el amor de mis padres.

A Oswaldo, mi gran amor y mi sostén. Agradezco profundamente a Dios que te haya puesto en mi vida para ser la música de mi alma. Nadie como tú para hacerme sentir fuerte y capaz. Gracias por no haber dejado de insistir. ¡Te amo con todo mi ser!

A ti, Luis Oswaldo, mi pequeño tesoro. Gracias por darme la oportunidad de ser madre y crecer cada día como ser humano, pero sobre todo por llenar mi existencia de la manera que lo haces. ¡Te amo, hijo!

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a mi querida FES Zaragoza, por mucho tiempo mi segundo hogar.

A mis profesores que dejaron huella de sus conocimientos en mi persona, como diría Albert Camus: “Les puedo asegurar que sus esfuerzos, su trabajo y el corazón generoso que ustedes pusieron, continúan siempre vivos”.

Al I.Q. Eduardo Vázquez Zamora, gracias por su confianza y por haber aceptado la dirección del presente trabajo de tesis.

A mis amigos y compañeros que en el camino fueron apoyo y compañía en los momentos complicados de la carrera.

¡Gracias, gracias, gracias!

ÍNDICE

INTRODUCCION	2
CAPITULO I	6
GENERALIDADES	6
1. Poliésteres	6
1.1. Poli(tereftalato de etileno) como plástico industrial	7
1.2. Métodos de síntesis para PET	10
1.3. Operaciones de procesamiento para PET	18
1.4. Aplicaciones masivas de PET	21
1.5. El PEN como un posible sustituto de PET	26
1.6. Mezclas PET/PEN una opción en el desarrollo de nuevos poliésteres de alto rendimiento	31
CAPITULO II	34
DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
2.1 Materias Primas	34
2.2. Procesamiento de las Mezclas PET/PEN vía extrusión reactiva	36
2.3 Técnicas de Caracterización	40
2.3.1. Análisis Térmico: Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimetría	40
2.3.2. Determinación de la Viscosidad inherente	42
2.3.3 Análisis de Espectroscopia: Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear	45
CAPITULO III	46
RESULTADOS Y DISCUSION	46
3.1 Caracterización de los componentes principales de las mezclas PET/PEN	46
3.1.1 Análisis térmico de los homopolímeros PET y PEN	47
3.1.1.1 Transiciones térmicas de PET y PEN: transición vítrea y temperatura de fusión	50
3.1.1.2 Cristalinidad de PET y PEN	52
3.1.1.3. Análisis de DSC cíclicos para PET y PEN	53
Análisis de DSC cíclico para PET	54
Análisis de DSC cíclico para PEN	56
3.1.1.4. Análisis de resistencia térmica de PET y PEN puros por medio de TGA	60
3.1.2 Peso molecular de los homopolímeros	62
3.1.3. Análisis espectroscópico: infrarrojo y resonancia magnética nuclear	65

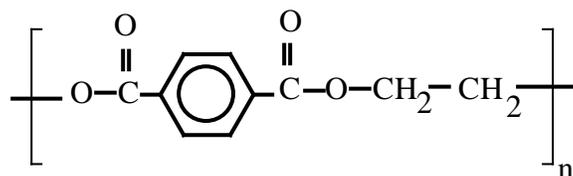
3.2. Preparación de las mezclas PET/PEN vía extrusión reactiva	71
3.3. Análisis de miscibilidad de las mezclas PET/PEN	74
3.3.1. Análisis de miscibilidad del sistema PET/PEN 90/10% en peso por DSC	76
3.3.2 Análisis de miscibilidad del sistema PET/PEN 70/30% en peso por DSC	79
3.3.3 Análisis de miscibilidad del sistema PET/PEN 50/50% en peso por DSC	81
3.4. Efecto de las reacciones de intercambio sobre la miscibilidad en las mezclas PET/PEN	85
3.4.1 Análisis de la reacción de transesterificación en el sistema PET/PEN 90/10% en peso por resonancia magnética nuclear	87
3.4.2 Análisis de la reacción de transesterificación en el sistema PET/PEN 70/30% en peso por Resonancia Magnética Nuclear	89
3.4.3 Análisis de la reacción de transesterificación en el sistema PET/PEN 50/50% por Resonancia Magnética Nuclear	91
CONCLUSIONES	95
REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	97

INTRODUCCION

Los poliésteres son materiales que han ganado un lugar de gran importancia dentro de la industria de los plásticos, al ser usados principalmente, en la elaboración de empaques para productos alimenticios.

En 1929 W. H. Carothers estableció las bases para la fabricación de los 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 puntos de fusión más altos.¹

En este período de tiempo, uno de los mayores representantes de esta gran familia de los polímeros de policondensación ha sido el poli(tereftalato de etileno) PET. Es un poliéster lineal cuya estructura química es la siguiente:



Esquema 1

Se sintetiza a partir de la esterificación del ácido tereftálico (TPA) con etilenglicol (EG) o a partir de la transesterificación del dimetiltereftalato (DMT) con etilenglicol. Fue en 1941 que Whinfield y Dickson lo descubrieron y patentaron y en 1946 iniciaron su producción destinada a la fabricación de fibras textiles. A mediados de los 50's se utilizó para elaborar películas.³ A partir de 1976 se comenzó a usar el PET para la fabricación de envases ligeros, transparentes y resistentes principalmente para bebidas, sin embargo el PET ha tenido un desarrollo extraordinario para usarse en empaques.

El costo de su producción es relativamente bajo lo que lo convierte en un polímero de alto consumo (commodity). A lo largo de los años que lleva en el mercado, el PET se ha diversificado en

múltiples sectores sustituyendo a materiales tradicionalmente implantados o planteando nuevas alternativas de envasado impensables hasta el momento.

Esta diversificación tan importante ha originado que el PET haya experimentado un gran crecimiento en su consumo y que siga siendo el material de embalaje que actualmente presenta las mayores expectativas de crecimiento a nivel mundial.²

La presencia del grupo fenilo en la cadena principal proporciona a PET un punto de transición vítrea alrededor de 75°C, un punto de fusión elevado (240-250°C) y una temperatura de descomposición térmica activa por encima de los 350°C; lo que por otra parte le permite contar con buenas propiedades de resistencia mecánica, transparencia óptica y barrera a los gases (baja permeabilidad).^{4,6} La excelente combinación de sus propiedades fisicoquímicas facilitan su procesamiento y le permiten clasificarse dentro de los poliésteres termoplásticos, motivo por el cuál ha encontrado aplicación en un amplio grupo de industrias, entre las que destacan la industria alimenticia, la automotriz, la eléctrica/electrónica, la de maquinaria y la de mobiliario.

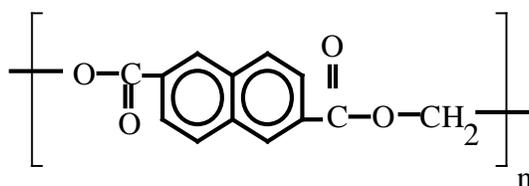
El éxito de PET como material para empaçar alimentos se debe a su rigidez mecánica y claridad óptica, pero primordialmente a la posibilidad de poder fabricar a partir de él materiales de peso ligero, y con buenas propiedades de barrera al oxígeno, dióxido de carbono y a la humedad. La aplicación predominante de PET se encuentra en la elaboración de contenedores para bebidas carbonatadas, ha capturado cerca de 2/3 partes del mercado de contenedores retornables y no retornables cuya capacidad va de ½ a 2 litros.²

En acuerdo con un estudio sobre la producción de botellas y contenedores de bebidas realizado en 2012 por el “Freedonia Group” de Cleveland, se tiene que la demanda de PET para la fabricación de fibras ocupó el primer sitio con un 71%, mientras que el 29% restante quedó distribuido de la siguiente manera: 2/3 partes correspondieron al PET empleado en la fabricación de botellas (bebidas carbonatadas y otros), y el resto para la producción de empaques, películas y materiales de ingeniería. Además se reportó el pronóstico para el crecimiento anual de la demanda

de PET en Norteamérica para el período comprendido de 2013-2020, el cual es del 4.3% y que en México se espera que la velocidad de crecimiento alcance un 8%.⁷

Sin embargo, aunque el PET exhibe numerosas ventajas, está claro que la creciente demanda de materiales con mejores propiedades fisicoquímicas se ha convertido en un tema no sólo de interés científico, sino también de aplicación práctica.

Un candidato que promete cubrir estas expectativas es el poli(2,6- naftalato de etileno), PEN, polímero cuya estructura química es similar a la de PET pero con la diferencia de que el primero posee un anillo aromático adicional.^{4,6,7} Su estructura química se muestra a continuación:



Esquema 2

Este polímero puede prepararse a través de la policondensación en fundido entre el 2,6-dimetilnaftalato (DMN) y el etilenglicol (EG) y una ventaja que debe señalarse es que para su producción puede emplearse el mismo equipo y la misma tecnología que para el PET.⁶ Fue sintetizado por primera ocasión por ICI en 1948 y desde entonces ha sido estudiado por numerosos grupos de investigación.⁸

La inclusión del fragmento naftaleno en la cadena le proporciona mayor rigidez a la columna vertebral del polímero, lo que a su vez tiene consecuencias muy importantes en sus propiedades físicas y químicas.^{6, 9, 10} En comparación con PET, el PEN presenta propiedades de barrera al oxígeno y dióxido de carbono cinco veces más altas, una temperatura de transición vítrea alrededor de 125°C, casi 50°C superior a la de PET y una resistencia al calor mejorada, así como propiedades tensiles superiores.^{4, 11-13}

Debido a esta superioridad tan notable en propiedades, el PEN resulta ser un atractivo candidato para substituir al PET en varias aplicaciones como son: substratos para cintas de vídeo,

aislantes eléctricos para motores, transformadores, generadores, cables, etc. Pero la industria que se ve realmente beneficiada por el PEN es la alimenticia en la que, para la fabricación de empaques, puede aprovecharse su baja permeabilidad a los gases y sus propiedades térmicas.¹⁰

Desafortunadamente el mayor obstáculo para incrementar el uso de PEN es el costo del monómero empleado para su producción, que es aproximadamente cuatro veces superior al que se emplea para producir PET.^{6,7}

En el presente estudio se propone emplear el mezclado de poliésteres vía procesamiento reactivo. En la búsqueda de nuevos materiales poliméricos éste es un método a partir del cual, al mezclar en fundido homopolímeros en equipos tales como extrusores e inyectoras, es posible obtener materiales con nuevas combinaciones de propiedades requeridas y controladas sin tener que sintetizar estructuras originales que incrementarían los costos de producción.¹⁴

Además de que esta tecnología de procesamiento posee alta flexibilidad y versatilidad, produce un bajo impacto sobre el medio ambiente, y requiere de una inversión de capital mínima.

Por otro lado, detrás de los factores que afectan la estructura supermolecular— historia del procesamiento y la cristalización— la miscibilidad mutua de los componentes es de particular importancia para las propiedades finales de las mezclas.¹⁴

Por lo anterior el **objetivo general** que se persigue en este trabajo de tesis es:

- * Estudiar la posibilidad del desarrollo de la nueva familia de materiales poliméricos, basados en mezclas PET/PEN con características de rendimiento y disponibilidad balanceadas.

De este objetivo general se desprenden los siguientes **objetivos particulares**:

- Determinar si el sistema polimérico se comporta como una mezcla miscible.
- Obtener las condiciones óptimas de procesamiento bajo las cuales es posible obtener dicha mezcla.
- Estudiar el impacto de la composición sobre las propiedades térmicas de las mezclas.

CAPITULO I

GENERALIDADES

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 química²⁶. De acuerdo a sus aplicaciones, los poliésteres pueden utilizarse para la fabricación de fibras, películas, láminas, botellas y piezas de ingeniería⁷.

En 1929 Wallace Hume Carothers estableció las bases para la fabricación de los 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 puntos de fusión más altos.¹

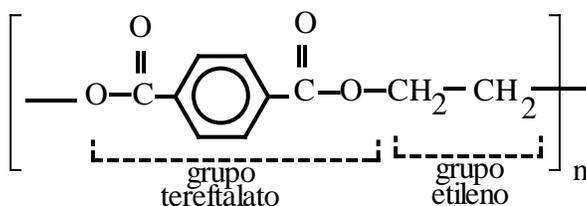
A mediados de los 70`s surgen materiales útiles para la elaboración de botellas y envases biorientados, que son utilizados para envasar alimentos que requieren larga vida de anaquel, entre ellos el PET que es considerado un plástico común y para quien su mayor mercado está representado por la industria de los envases. En los años 70`s, los poliésteres se utilizaron primordialmente en la confección de ropa y desde entonces se han desarrollado aplicaciones más provechosas para su uso.

1.1. Poli(tereftalato de etileno) como plástico industrial

El esfuerzo constante en la búsqueda de materiales capaces de substituir a los metales, al vidrio, a la madera, entre otros, en diversas aplicaciones; ha conducido al desarrollo industrial de los polímeros de alto consumo (commodities). Son grupos de polímeros de diferente estructura química cuyas principales aplicaciones son: materiales de ingeniería y para construcción, resinas para producir botellas y contenedores, láminas, películas, etc.¹⁵

Un digno representante de los polímeros de alto consumo es el poli(tereftalato de etileno), PET, que es un polímero de condensación conocido y ampliamente estudiado desde la década de los 40's. Este polímero ha experimentado en los últimos años un rápido crecimiento en el sector industrial.^{3, 12, 13}

Su estructura se compone de grupos etileno y grupos tereftalato como se puede apreciar en el siguiente esquema:



Esquema 1.1

La presencia de los grupos éster y del anillo aromático en la cadena, le confieren a PET sus propiedades básicas como son: excelentes propiedades mecánicas, propiedades dieléctricas inherentes, buenas propiedades de barrera a los gases (oxígeno y dióxido de carbono) y a la humedad, una sobresaliente resistencia química y térmica, su notable transparencia óptica y la facilidad de reciclar productos fabricados a partir de él, entre otras.⁴⁻⁶

Los grupos tereftálicos representan fuerzas de atracción intermoleculares del tipo dipolo-dipolo, esto es el átomo de oxígeno del carbonilo presenta una carga negativa y el átomo de carbono del carbonilo posee una carga positiva. Estas cargas se atraen con gran potencia, lo que permite que los grupos éster de las cadenas cercanas se ordenen alineándose unos con otros para formar los cristales del polímero, razón por la cual el PET presenta excelentes propiedades tensiles.¹⁶⁻²⁰

Por otro lado el anillo aromático produce rigidez en la molécula ya que obstaculiza el giro libre de los segmentos de la cadena produciéndose una flexibilidad restringida. Como consecuencia el volumen libre entre las moléculas adyacentes se reduce, de esta manera los espacios por los que pueden penetrar los gases o la humedad son muy pequeños, de ahí que el PET cuente con buenas propiedades de barrera.

Del mismo modo este arreglo estructural le otorga a PET excelentes propiedades térmicas, destacándose su temperatura de fusión (T_m) dentro de un intervalo de 240-250°C y una transición vítrea (T_g) alrededor de 75°C. Esta característica se debe particularmente a que las fuertes atracciones moleculares permiten que su estructura conserve su identidad y que para romper tales interacciones se requiera de una alta energía.¹⁶

Los competidores más cercanos de PET, dentro del campo de los polímeros de alto consumo son: el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS) y el policloruro de vinilo (PVC), mientras que como plástico de ingeniería le siguen de cerca: el poliarilato (PA), el policarbonato (PC), el nylon (6 y 6/6) y el poli(tereftalato de butilen), PBT, entre otros.^{15, 16}

En general, las propiedades de PET, PBT y nylon son similares. Las propiedades tensiles de PET son ligeramente más altas que las del PBT. Las características de resistencia eléctrica y química son comparables.

Los poliésteres absorben cantidades de humedad significativamente menores que el nylon, lo que se refleja en una estabilidad dimensional superior. Sin embargo, el nylon ofrece mayor resistencia al impacto y ductilidad.

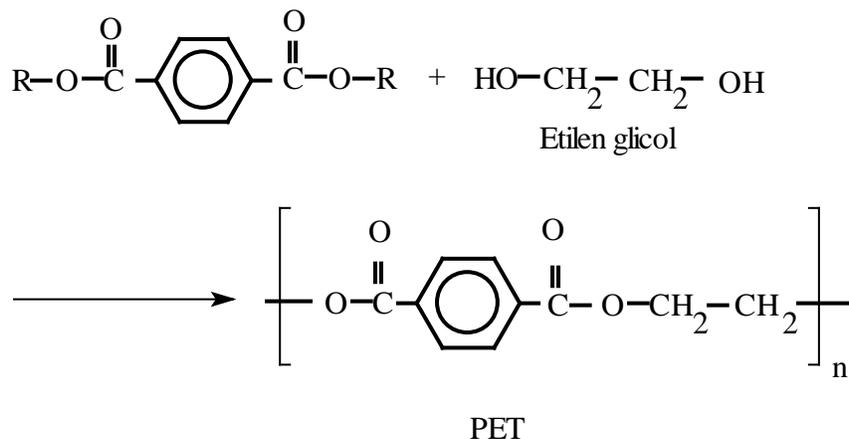
Actualmente el PET tiene una ventaja de costo inherente sobre el PBT, atribuible a los bajos costos de su materia prima (etilenglicol versus butanodiol) así como también un nivel de producción del homopolímero substancialmente alto.

El amplio intervalo de propiedades mecánicas y eléctricas convierte a las resinas de PET grado ingeniería en los candidatos ideales para reemplazar a: metales como el aluminio o el zinc en cárteres de motores, y al acero estructural en mobiliario, a los termo fijos en aplicaciones para interruptores, transmisores, sensores y otras aplicaciones eléctricas, y a otros termoplásticos, donde se requiera de un material con alto rendimiento.^{5, 12, 18}

El buen balance de propiedades fisicoquímicas, su facilidad de procesamiento, así como su atractivo precio de producción le permiten a PET satisfacer, en la actualidad, las necesidades de un amplio número de industrias.^{12, 18}

1.2. Métodos de síntesis para PET

El poli(tereftalato de etileno), PET, se prepara en un sistema de condensación polimérica a partir del ácido tereftálico (TPA) ó dimetil tereftalato (DMT) y etilen glicol (EG), usando un proceso de polimerización en fase fundida.^{2, 12, 18, 19}



donde R: H (hidrógeno) ó CH₃ (metil).

Esquema 1.2

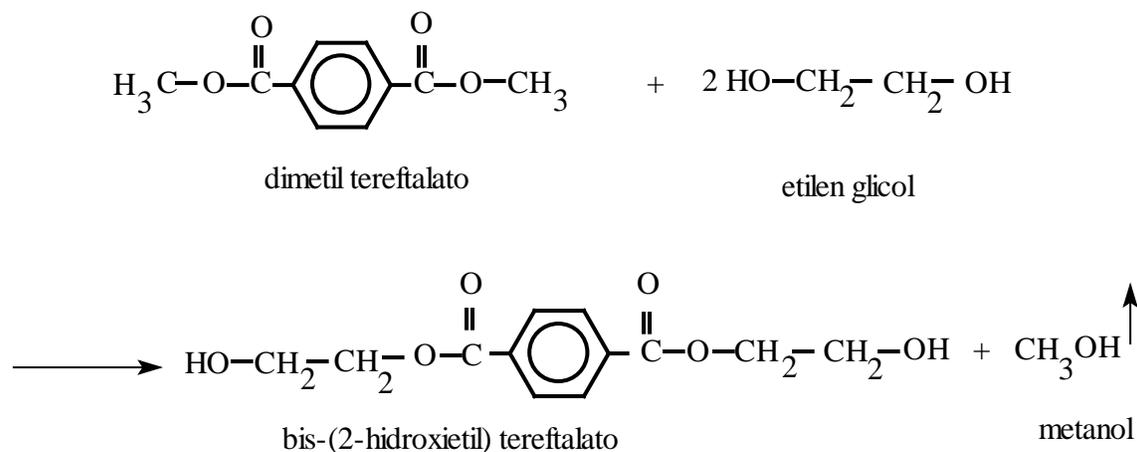
La etapa de polimerización en fase fundida se emplea para preparar resina PET cuya principal característica es su bajo peso molecular y que puede ser aplicada en la elaboración de fibras de baja calidad. En muchos casos la polimerización en fase fundida se continua hasta obtener un PET de alto peso molecular.^{6, 12}

En la etapa de policondensación para la síntesis de PET y de forma independiente al monómero de partida (DMT ó TPA) se forma una mezcla de oligómeros, compuesta principalmente por el prepolímero de bis-(2-hidroxietil) tereftalato, BHET, que actúa como intermediario para la obtención de PET.^{6, 12}

Si el monómero inicial es dimetil tereftalato ocurre una reacción de alcoholisis (transesterificación) y se requiere de catalizadores, donde los más comunes son acetatos de litio, calcio, magnesio, manganeso, zinc, o plomo, y sales de germanio, titanio o plomo, etc., que agilicen

la reacción. La reacción tiene lugar en un intervalo de temperatura que va de 190 a 220°C y a vacío ($6.6 \times 10^{-4} - 2.6 \times 10^{-1}$ atm).^{6, 12}

La reacción se representa a continuación:

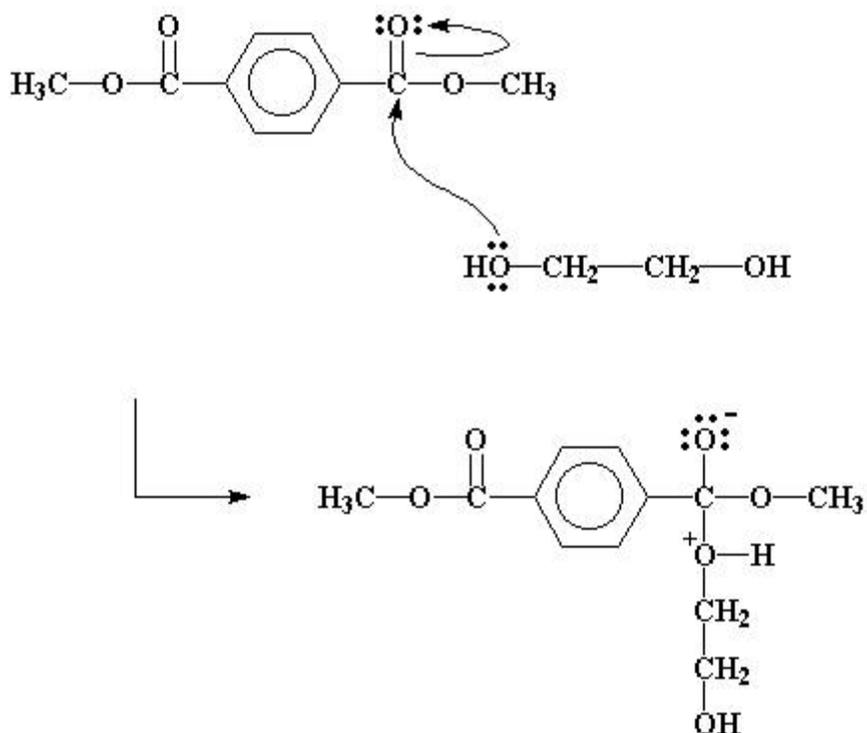


Esquema 1.3

El mecanismo básico de esta reacción fue analizado en la referencia 19:

El carbono del grupo carbonilo en el DMT está unido por un doble enlace a un oxígeno, donde este último es una especie más electronegativa que gana para sí misma electrones provenientes del carbono dejándolo con una carga parcialmente positiva.

Como consecuencia de esta carga parcial positiva, el carbono puede ser atacado fácilmente por un par de electrones libres que provienen del átomo de oxígeno del etilen glicol. Este intercambio se representa en el siguiente esquema:



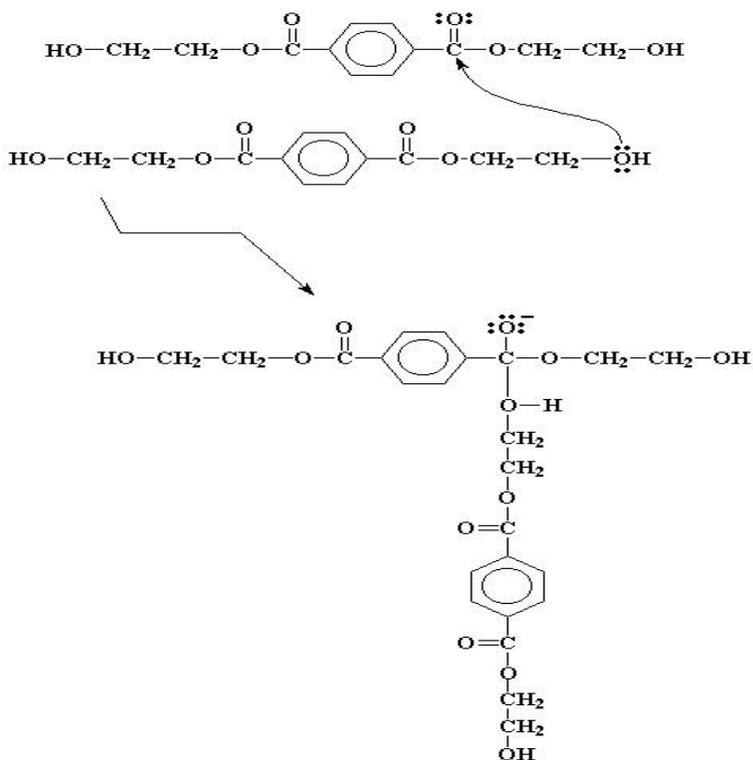
Esquema 1.4

Durante este mecanismo un par de electrones del doble enlace carbón-oxígeno es desplazado hacia el oxígeno del carbonilo creándole una carga negativa. Entre tanto, el oxígeno del alcohol adquiere una carga positiva.

El resultado final de este mecanismo es que el grupo hidroxietil del etilen glicol se adhiere al éster, y el grupo metil del éster contribuye a la formación de una molécula de metanol.

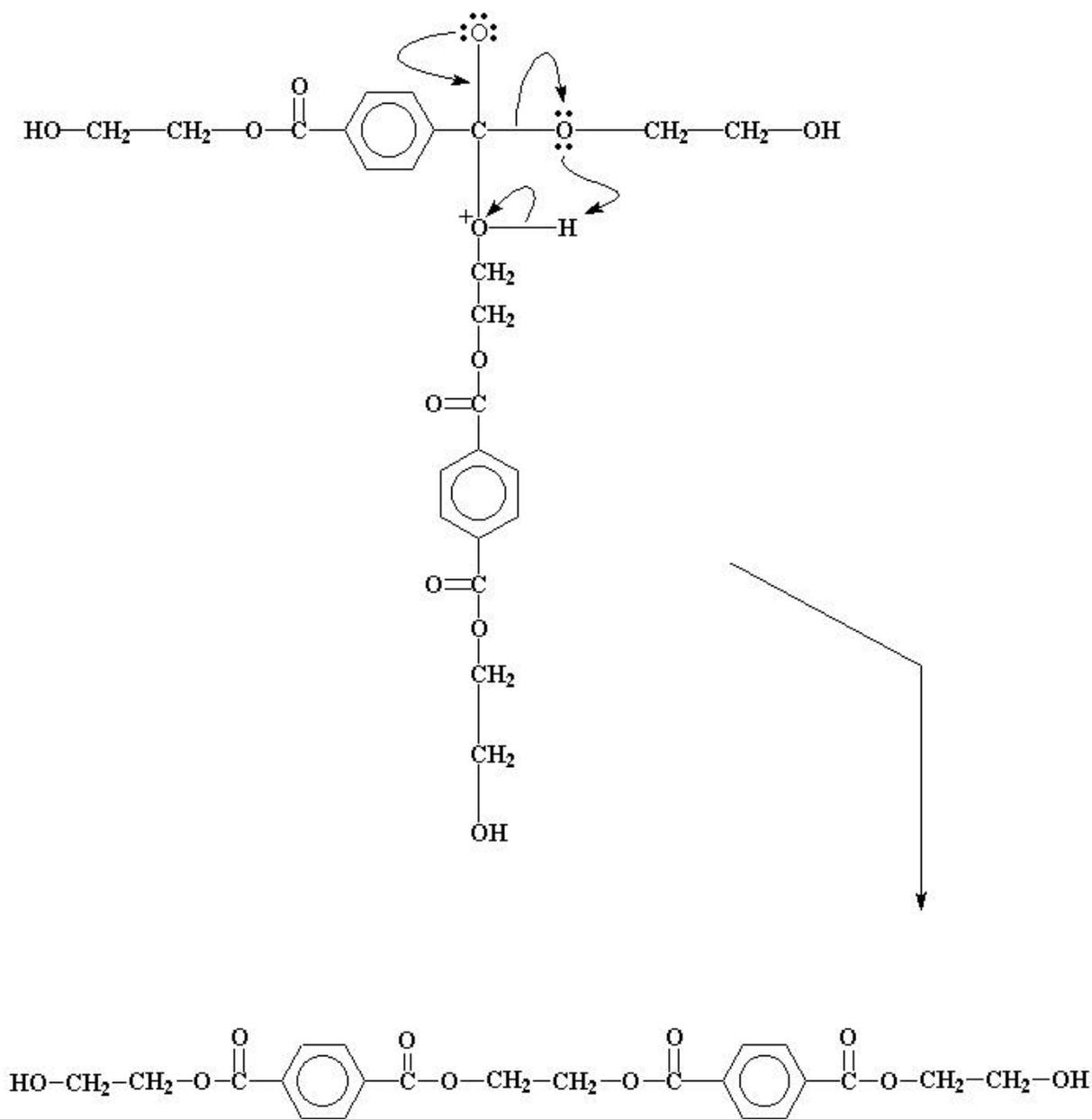
Una vez que ya se tiene la mezcla de oligómeros la reacción de transesterificación de BHET para producir PET y EG se lleva a cabo a una temperatura de 275 a 285°C, a vacío y en presencia de catalizadores como acetatos de antimonio, germanio, plomo, etc.^{6, 12}

El mecanismo para esta etapa se puede observar en el esquema siguiente:



Esquema 1.7

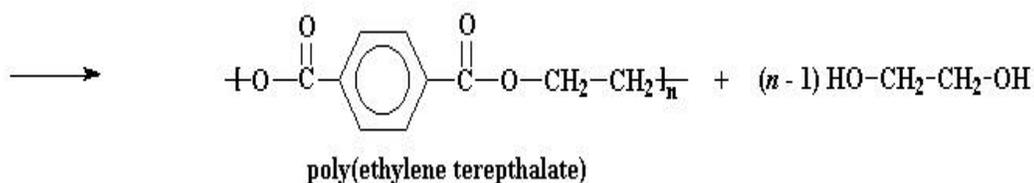
El componente formado también tiene como función, al igual que el BHET, ser un intermediario que actúa como puede apreciarse en el siguiente esquema:



Esquema 1.8

Este producto por su cualidad reactiva puede interactuar nuevamente, como el BHET, y aumentar el tamaño de la cadena polimérica hasta obtener un PET con peso molecular alrededor de

los 33,000 y como subproducto etilen glicol, que se representa de forma genérica en el siguiente esquema:^{6, 12}



Sin embargo, este valor de peso molecular no garantiza propiedades mecánicas y reológicas satisfactorias para una aplicación específica como lo es la producción de botellas a través del moldeo por inyección. Por lo tanto la reacción de policondensación debe continuarse hasta el punto en el que se haya alcanzado el peso molecular necesario para una aplicación específica.

El obtener un polímero con alto peso molecular está limitado principalmente por dos factores:¹²

- El incremento constante de la viscosidad del medio de reacción que provoca la reducción de la difusión (remoción) del etilen glicol y la velocidad de reacción. En estas condiciones las reacciones de degradación se vuelven competitivas con la polimerización.
- Los residuos de EG, BHET, y oligómeros presentes en el equilibrio como consecuencia de la reversibilidad natural de la reacción de transesterificación.

En la etapa de policondensación durante la polimerización en fundido también se pueden producir productos gaseosos de degradación tal como el acetaldehído. Las cantidades de estos productos de degradación dependerán de la duración del tratamiento térmico.

El método que emplea al DMT como monómero inicial es el más antiguo, actualmente se usa en pequeña escala, operando con reactores tipo batch de dos etapas con una capacidad de 4,500-45,000 toneladas/año. Se requiere de catalizadores para ambas etapas.²⁰

Debido a que su operación es más costosa y a que posee gran flexibilidad en cuanto al uso de catalizadores, estas plantas tienden a fabricar una especialidad de PET de alta calidad.

El proceso reciente que hace uso del TPA trabaja con series de reactores autoclave continuos de varias etapas y cuya capacidad es de 90,000 toneladas/año. En la primer etapa no se requiere de catalizadores. En este caso se trata de un proceso cuya operación es menos costosa y que permite fabricar homopolímeros de alto consumo y copolímeros.²⁰

Las ventajas de estos métodos de síntesis son, por un lado, el fácil acceso a los monómeros iniciales y su relativo bajo costo y el equipo tecnológico que se emplea durante la síntesis. Además es posible poder controlar el peso molecular del polímero de acuerdo con su aplicación específica.

1.3. Operaciones de procesamiento para PET

El fácil acceso a las materias primas empleadas para la síntesis de PET, su costo de producción relativamente bajo y sus excelentes propiedades fisicoquímicas lo han llevado a convertirse en uno de los materiales más ampliamente usado en la elaboración de una enorme variedad de productos.²

Un material termoplástico es aquel que en base a su estructura química puede ser procesado por fusión en repetidas ocasiones.²¹

El PET es un miembro típico de la familia de los poliésteres termoplásticos y que esta compuesto de unidades repetidas de ($-\text{CH}_2 \text{ CH}_2 -\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$). La presencia del grupo fenil (C_6H_4) le brinda un excelente balance de propiedades fisicoquímicas que le permiten ser fácilmente procesado en la mayoría de los equipos convencionales para termoplásticos.

El intervalo de separación entre la temperatura de fusión ($240-250^\circ\text{C}$) y la temperatura de descomposición termoquímica (por encima de los 350°C) de PET le proporciona una ventana de procesamiento amplia.

El PET, al igual que otros poliésteres, puede experimentar varios procesos de degradación de la cadena molecular que generalmente ocurren durante el procesamiento.¹² Estos procesos de degradación conducen al decremento del peso molecular del polímero y por ende a la pérdida de sus propiedades útiles. Dichos procesos pueden clasificarse como se reporta a continuación: ¹²

- degradación térmica: únicamente bajo la influencia de altas temperaturas,
- degradación oxidativa: por calentamiento excesivo y la presencia de oxígeno atmosférico,
- degradación hidrolítica: en presencia de la humedad,
- degradación foto-oxidativa: bajo la influencia de la luz y del oxígeno,
- y degradación química: en presencia de varios reagentes, incluyendo a los alcoholes, aminas y ácidos.

Los procesos de degradación del PET generalmente están controlados por dos clases de factores:

- Factores físicos tales como: temperaturas de procesamiento, tiempo de residencia en el fundido, temperatura y tiempo de secado del polímero, ambientes de secado, fundido y contenido de humedad.
- Factores químicos los cuales afectan la estructura molecular detallada de los polímeros y que entre los más importantes están: el peso molecular, el sistema de catalizadores, el avance del proceso de polimerización, el contenido de dietilenglicol, la copolimerización (tipo y cantidad de monómero modificador), el monómero de partida para la síntesis (DMT o TPA), las condiciones de polimerización y el sistema estabilizador.¹²

Las operaciones de procesamiento para PET de mayor éxito en la actualidad son:

- El moldeo por soplado o propiamente inyección soplo biorientado, mediante el cual se pueden fabricar botellas para bebidas carbonatadas y contenedores, con una gran variedad en forma, tamaño y color, para otros usos no propiamente alimenticios.¹⁸
- El moldeo por inyección para la elaboración de artículos de ingeniería y/o construcción cuyos mercados actuales abarcan las industrias automotriz, eléctrica y electrónica.
- Y finalmente el proceso de extrusión a través del cual se pueden producir películas para empacar alimentos, láminas, tuberías, cintas, etc. Este proceso resulta ser el más atractivo, primordialmente se debe a que ofrece la ventaja de ser una técnica de procesamiento versátil.

Aunado a esto, se trata de un proceso que es insuperable en importancia económica por cualquier otro proceso ya que el costo de operación es relativamente bajo.

Cabe resaltar dentro del procesamiento de PET, que los productos elaborados a partir de él son fácilmente reciclables, sin embargo esta posibilidad se ve limitada por fenómenos tales como la degradación hidrolítica, térmica y oxidativa, mencionadas con anterioridad, que ocurren a las temperaturas de procesamiento. Estos fenómenos provocan la ruptura de las cadenas poliméricas, así como la pérdida de las propiedades útiles del polímero.¹²

1.4. Aplicaciones masivas de PET

Como consecuencia de la disponibilidad de materias primas, de su costo accesible y de su fácil procesamiento, el PET es considerado como uno de los poliésteres termoplásticos de mayor uso a nivel industrial.

De acuerdo con el consultor Smithers Pira y según lo revelado en el estudio “El Futuro Global de Empaques de PET hasta 2019”, la producción mundial de empaques de PET en el 2015 fue de 15.4 millones de toneladas, un incremento de 3.7% con respecto al 2014 y se espera que para el 2017 el valor crezca en un 4.6%. Asia Pacífico es la región con mayor crecimiento; desde el año de crisis 2009, esta región ha crecido en volumen consumido más que Europa Occidental y Norteamérica y la diferencia seguirá aumentando. Asia demandará en 2017 un tercio del consumo mundial de PET. Norteamérica tendrá un 23% y Europa Occidental 19%. Sin embargo, uno de los principales motores de crecimiento será el incremento de la demanda en las economías emergentes de Sur y Centro América, así como de Europa Oriental.

Las botellas de PET representaron el 80% del total de empaques de PET en 2015. El principal producto empacado en botellas fue agua, con un crecimiento de 7,3% respecto al año inmediatamente anterior (5,45 millones de toneladas). La demanda de PET para envase de bebidas carbonatadas tuvo un crecimiento de 1,8% (alcanzando un total de 5,17 millones de toneladas). El bajo crecimiento revela una tendencia del consumidor hacia la búsqueda de bebidas más saludables.

En empaques para productos no alimenticios, el total producido fue de 804 mil toneladas (un incremento de 4,4% con respecto a 2014). Los empaques termoformados fueron el principal renglón.

La perspectiva es que el envasado de agua sea el principal motor de crecimiento, con 6% de aumento anual en volumen. El siguiente motor de desarrollo serán los sectores médico y

farmacéutico, y en el tercer renglón de importancia está el crecimiento en envasado de otras bebidas, cada uno con un crecimiento pronosticado de 5%. (2-7)

Para el 2015 la demanda total de PET fue de 1'861,000 toneladas de donde el 66% correspondió a PET para botellas (bebidas carbonatadas y otros), el 28% para empaques y el 6% para materiales de ingeniería, ver la figura 1.1.⁷

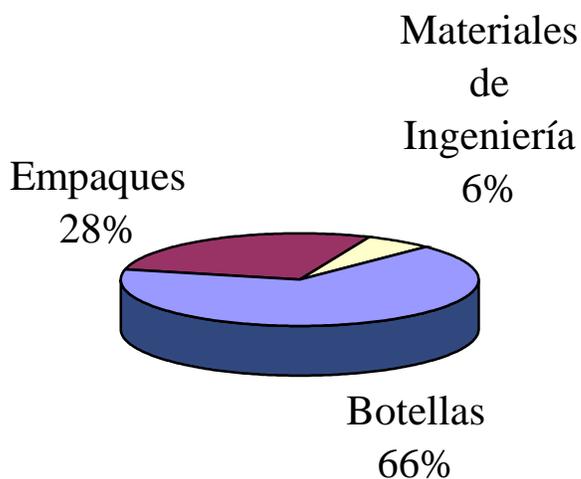


Figura 1.1 Demanda de PET para usos específicos (U.S.A., Canadá y México).

Las excelentes propiedades fisicoquímicas que posee el PET le permiten, actualmente, abarcar una enorme variedad de aplicaciones.

Su alta rigidez mecánica, su gran resistencia a productos químicos, así como su notable resistencia a la fatiga, lo convierten en un material de ingeniería adecuado para la fabricación de componentes estructurales de aplicación en la industria automotriz tales como: portaequipajes y entrepaños, artículos funcionales como parabrisas, espejos retrovisores, soportes de aletas, y para

una variedad extensa de aplicaciones eléctrico-automotriz como sensores, contactos para lámparas, relevadores, interruptores y solenoides.^{5, 18}

Debido a sus excelentes propiedades como material aislante eléctrico y al excelente balance de propiedades termo-mecánicas, las películas de PET ofrecen una aplicación exitosa en las industrias eléctrica y electrónica.¹⁸

A medida que PET ha encontrado mayor aprobación como aislante eléctrico, sus propiedades dieléctricas se han convertido en un asunto crítico en la optimización de aplicaciones.

Entre las aplicaciones para las que resultan de gran utilidad sus propiedades dieléctricas, se encuentran: capacitores, aislamiento de motores y generadores, interruptores de membrana, aislante de cable, etc.¹²

Otros mercados actuales, para PET, incluyen su aplicación como material para la fabricación de fibras sintéticas, botellas para bebidas (especialmente carbonatadas), envases para productos no alimenticios, películas fotográficas, cintas para grabación de audio y video, películas para empacar alimentos, etc.¹⁸

Su vasta aplicación en la producción de fibras sintéticas, películas, cintas y botellas se deriva del extraordinario balance entre las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera en la forma semicristalina, aunado a una claridad y a un peso ligero de los productos, a un costo relativamente bajo y a la posibilidad de un fácil reciclaje.

Sus propiedades termo-mecánicas y de barrera a los gases son aprovechadas en la industria de mobiliario y aparatos eléctricos. En la primera, los usos actuales y potenciales para PET incluyen: bases para pedestales, antebrazos de sillas y ruedas para muebles, otro uso reciente en esta área es la fabricación de componentes estructurales de equipo de oficina como computadoras.

Por otra parte, en la industria de aparatos eléctricos, el PET, se emplea para hornos, asas o manijas de aparatos, bobinas para transformadores de hornos de microondas, y para pequeñas armazones estructurales, entrepaños, chasis, entre otros.

El crecimiento en la elaboración de productos a partir de PET, puede esperarse no sólo en los mercados tradicionales, sino también en un conjunto impresionante de nuevas aplicaciones que amenazan con expandirse.

Sin embargo, y a pesar de tratarse de un material tan versátil, el PET presenta varias características que limitan su aplicación en áreas donde las propiedades de alta resistencia al calor y una alta barrera a los gases y a la humedad, son críticas.^{6, 22}

Estas características son: una temperatura de transición vítrea (T_g) alrededor de 75°C, la cual es muy baja para fabricar botellas para alimentos o líquidos cuyo envasado se realiza en caliente o para el lavado de botellas retornables, una barrera a los gases insuficiente para envasar productos tales como la cerveza, jugos de frutas, mermeladas, y algunos productos de tomate, y las altas velocidades de migración de acetaldehído (AA), que permiten que las sustancias pierdan rápidamente sus propiedades organolépticas, como es el caso del agua mineral.^{6, 22}

Así mismo, presenta defectos para la fabricación de envases o empaques de alimentos o bebidas que sean muy sensibles a los rayos de luz ultravioleta, debido a que PET no cuenta con propiedades de barrera peculiares.⁶ Es por ello que para envasar estos productos se emplea el vidrio o el metal.

Para el caso de botellas retornables se han elaborado botellas de PET especiales, a través de la tecnología de moldeo por inyección en dos pasos (co-inyección) y que ha sido introducida comercialmente en los mercados de varios países como Alemania, Dinamarca, Escandinavia, etc. Estas botellas poseen paredes gruesas con un espesor promedio de 6-7 mm y que tienen un peso de 100 g.¹⁵ También se han desarrollado algunos procesos para incrementar la resistencia al calor y reducir el encogimiento térmico de algunos materiales poliméricos, pero los polímeros con una alta resistencia térmica intrínseca representan una alternativa muy interesante.

Con respecto al hecho de que PET presenta defectos donde se requiere una alta barrera a los gases, se sabe que en efecto una alta barrera al dióxido de carbono puede prolongar la duración de las bebidas carbonatadas.

Como una alternativa al vidrio, actualmente están siendo explorados los contenedores de PET multicapas, pero el gran inconveniente es que la tecnología de fabricación es muy complicada y que el reciclaje de dichos contenedores no es tan fácil como el de las estructuras monocapa.

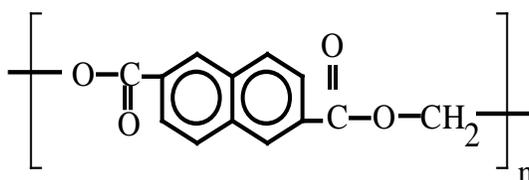
Como puede notarse, la preocupación por mejorar las propiedades de PET y abrir nuevas posibilidades para su uso se están agotando, ya que en ocasiones los procesos tecnológicos que permiten lograrlo resultan ser más caros que si se empleara algún otro polímero, y al mismo tiempo problemáticos debido a que existen algunas variables durante el procesamiento difíciles de controlar.

Si en un futuro cercano las propiedades de PET no son mejoradas de manera que se amplíe su intervalo de aplicación, sin que se desencadenen otro tipo de problemas, éste puede llegar a ser substituido por otros materiales que satisfagan las necesidades de las industrias para las que resulta ser inadecuado.

1.5. El PEN como un posible sustituto de PET

El poli(2,6-naftalato de etileno), PEN, es un polímero de condensación que en los últimos años ha despertado un gran interés que se ha ido incrementando notablemente día a día como consecuencia directa de la excelente combinación de sus propiedades fisicoquímicas.

Su estructura química está formada por unidades repetitivas compuestas por grupos naftalato y grupos etileno representados en el siguiente esquema:



PEN

Esquema 1.9

Este polímero se sintetiza en forma similar al PET con la variante de que el monómero de partida es el ácido 2,6-naftalen dicarboxílico (NDA) o el dimetil-2,6-naftalendicarboxilato (NDC) que se hacen reaccionar con etilenglicol. Esta síntesis posee la ventaja de poder llevarse a cabo empleando el mismo equipo y la misma tecnología que se emplea para PET, ^{4, 7, 12} y la única diferencia es que la temperatura de la etapa final debe ser de 10-15°C más alta, obedeciendo al punto de fusión más alto de PEN.⁶

El proceso de síntesis de PEN se conoce desde 1948,⁸ sin embargo su desarrollo comercial ha evolucionado de manera muy lenta debido a la escasez del monómero de partida.^{4, 12} La producción de este monómero se ha visto limitada por su alto costo, de 4 a 5 veces el costo del monómero para sintetizar PET.^{6, 7, 11}

El primer monómero en comercializarse para la producción de PEN, fue el dimetil-2,6-naftalen dicarboxilato (NDC) que se ha producido en cantidades semicomerciales a un precio muy elevado. Una fuerza impulsora detrás del desarrollo de PEN es AMOCO CHEMICAL, una de las

compañías más interesadas en el desarrollo de PEN a nivel comercial, prueba de ello es la planta de 27,500 ton/año instalada en Decatur, Ala. Esta planta inició su operación en febrero de 1996, convirtiéndose así en el primer suministrador mundial de dimetil-2,6-naftalen dicarboxilato (NDC), una de las materias primas para producir PEN.^{4, 7, 23}

El PEN presenta ventajas favorables sobre los poliésteres de PET como se puede observar en la figura 1.2.^{11, 12}

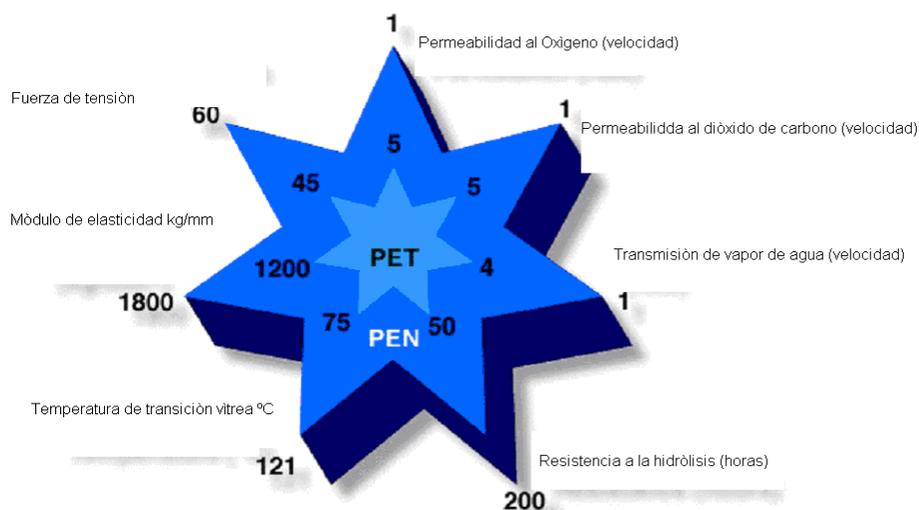


Figura 1.2. Comparación de propiedades entre PET y PEN.

La notable superioridad en las propiedades de PEN con respecto a las de PET reside principalmente en su arreglo estructural, esto es, la diferencia en propiedades se debe a la existencia de un anillo aromático adicional.^{9, 10, 12, 24} Este anillo impide la libre rotación de los segmentos dentro de la cadena, es decir, provoca que la cadena se vuelva rígida o en otras palabras muestre flexibilidad restringida.^{7, 12}

En cuanto a las propiedades térmicas se refiere, el PEN posee una temperatura de transición vítrea alrededor de 121-125°C,⁴ que evidentemente es mayor que la del PET (75°C). La elevación en la transición vítrea puede ser adjudicada, como ya se mencionó, al grupo naftaleno presente en su estructura química. Este grupo que es altamente polar conduce a una reducción en la movilidad molecular, lo que ocasiona que el PEN sea vítreo a temperatura ambiente y que para reblandecerlo se requiera una alta temperatura.²²

La temperatura de fusión del PEN es más alta que para PET, el intervalo más frecuente va de 270-273°C.^{4, 6, 12} Esta superioridad es producida por las fuerzas polares entre los átomos y los grupos químicos en las moléculas adyacentes de la cadena, las que no son suficientemente fuertes para favorecer la ordenación de las moléculas en una mayor proporción, y permitir que los cristales retengan su identidad a temperaturas elevadas.

En los termoplásticos un módulo alto, generalmente, implica un encogimiento térmico mayor, sin embargo PEN no es el caso, ya que especialmente alrededor de los 100°C (temperatura que está por debajo de la T_g) y sin importar que tanto se incremente el módulo, el valor del encogimiento térmico permanece bajo.¹²

Las temperaturas de uso continuo de PEN en aplicaciones mecánicas y aplicaciones eléctricas son 160°C y 180°C, respectivamente.

El PEN presenta un modulo de Young y un esfuerzo a la tensión mayores a los de PET, sin embargo su elongación a la ruptura es mucho más baja. Si bien esta propiedad es el resultado, principalmente, de la estructura rígida de PEN, la velocidad de cristalización más lenta de PEN, también contribuye a la gran elasticidad de PEN.¹² Estas cualidades son esenciales para que este polímero forme buenas fibras y tenga la resistencia tensil requerida.^{10, 12}

Así mismo, en la fabricación de contenedores para alimentos o bebidas, la mayor rigidez expresada en el modulo de Young, permite prever una disminución en el espesor de pared con el consecuente ahorro de materia prima.

Otras características remarcables de PEN, son su baja permeabilidad a los gases y su alta capacidad de absorción de rayos UV.^{6, 23, 24} La permeabilidad al vapor, oxígeno y bióxido de carbono es solamente de 1/3 a 1/5 que la de PET, esta es una propiedad muy útil en el diseño y la fabricación de empaques.^{12, 24}

En la región de luz visible, PEN y PET son transparentes, PET transmite luz por encima de una longitud de onda de 310 nm mientras que PEN bloquea la luz en una longitud de onda por debajo de 380 nm. Por lo tanto, la película de PEN tiene mucho mejor estabilidad bajo los rayos solares y su velocidad de degradación es menor en 1/5 a la de PET.^{12, 47} Los polímeros con estructuras con anillos aromáticos presentan una fuerte resistencia a la radiación por lo que PEN es aún mejor que PET.

A causa del grupo éster en su estructura molecular, PEN al igual que PET, es susceptible a la hidrólisis. En base a la retención de propiedades mecánicas, PEN tiene cuatro veces mejor resistencia hidrolítica que PET. El PEN es estable hacia la mayoría de los solventes químicos, excepto a los ácidos sulfúrico, nítrico y clorhídrico concentrados.¹²

Debido a la rigidez de la película de PEN, ésta tiene mejores propiedades de manejo que las películas de otros poliésteres. Aún teniendo la misma dureza en su superficie, el PEN tiene un coeficiente de abrasión más bajo que PET.

Yamamoto et al.⁴⁸ reportaron la elaboración de botellas de PEN con excelentes propiedades de barrera, transparencia, y resistencia térmica (por encima de 110°C). Se ha reportado también la producción a partir de PEN de fibras de alta calidad con flexibilidad, rigidez, y resistencia al calor y a la abrasión⁴⁸. Tahoda reportó la elaboración de una película de poliéster multicapa orientada, para cintas magnéticas de grabación con excelente esfuerzo a la tensión y resistencia al calor.

En esencia, debido a las propiedades de resistencia química, barrera, mecánicas y térmicas, el PEN crea nuevas oportunidades de aplicación para los poliésteres termoplásticos.

Si bien el PEN posee propiedades físicas y mecánicas superiores a las de PET, de cualquier modo su volumen de producción relativamente bajo y su alto precio limitan sus aplicaciones en un futuro cercano.

Recientemente se ha planteado que una ruta para combinar la economía de PET y las propiedades superiores de PEN podría ser el mezclarlos vía procesamiento reactivo. Esta mezcla ofrece la posibilidad de obtener a partir de ella poliésteres de alto rendimiento para aplicaciones específicas en las que las propiedades útiles de otros polímeros no son suficientes.

1.6. Mezclas PET/PEN una opción en el desarrollo de nuevos poliésteres de alto rendimiento

La capacidad de producir en forma económica empaques claros, con alta barrera a los gases, de estructura monocapa, reciclables, etc., a partir de PET, ha conducido a este polímero a convertirse en uno de los principales plásticos de alto consumo en numerosas aplicaciones alimenticias.

El uso de PET en la fabricación de contenedores para bebidas carbonatadas ha crecido en un tiempo relativamente corto, compitiendo principalmente con el vidrio y el aluminio. Pero a pesar de que ha sido ampliamente aceptado, se requiere de materiales con propiedades de barrera mejoradas que prolonguen la vida útil de los contenedores, que los protejan de sustancias ácidas, temperaturas elevadas (mayores a 95 °C), y también que ayuden a conservar en buen estado aquellos productos sensibles al oxígeno (cerveza, agua mineral, etc).

Se ha mencionado que un sustituto idóneo de PET podría ser el PEN, cuya excelente combinación de propiedades fisicoquímicas satisface todas las necesidades para las que PET se haya inhabilitado, pero que existe un factor que limita su aplicación a niveles comerciales. Este factor es el elevado costo del monómero que se requiere para producirlo.^{6, 7, 11}

La solución a este inconveniente podría ser el aceptar que las mezclas PET/PEN, pueden convertirse en la mejor opción para producir materiales que requieran de una excelente combinación de propiedades fisicoquímicas que proporcionen un alto rendimiento y que al mismo tiempo resulten atractivos económicamente. Es decir, que exista en ellos un equilibrio entre los aspectos rendimiento y precio que permita aplicar estos poliésteres no solo en áreas alimenticias sino que su uso pueda extenderse hacia otras áreas.

Los primeros indicios en la preparación de mezclas PET/PEN se remontan al año 1993 con la investigación realizada por Zachmann et al.⁴⁵ La investigación consistió en el análisis de

diferentes mezclas binarias, compuesta cada una de ellas de los siguientes polímeros: PEN, PET y copolímeros de PEN y poli(4-hidroxibenzoato), PHB.

La propuesta de esta publicación fue mostrar que la técnica de resonancia magnética nuclear ^{13}C c.p./m.a.s. de desacoplamiento retrasado y de no desacoplamiento, puede ser utilizada para obtener información acerca de la miscibilidad en mezclas de polímeros en las que los cambios químicos y los tiempos de relajación de los protones de los dos componentes son los mismos.

A fin de prevenir reacciones de intercambio entre los diferentes componentes, el mezclado se realizó en solución. Los componentes fueron disueltos en hexafluoro-isopropanol y precipitados con etanol. El polvo obtenido se secó a vacío a 40°C durante 48 hrs. previo a las mediciones de resonancia magnética nuclear.

A partir de esta investigación, se encontró que las mezclas de PEN con el copoliéster de PEN-co-PHB son miscibles, mientras que las mezclas de PET con PEN así como las de PET con PEN-co-PHB son inmiscibles.

Debe señalarse que este grupo de investigadores destaca que mediante esta técnica no es posible hacer ninguna declaración cuantitativa referente al grado de miscibilidad. A partir de las mediciones solo puede concluirse si la separación de fases existe o no. Además, enfatizan el hecho de que las mediciones se realizaron sobre el polvo precipitado a partir de soluciones y que por lo tanto, no se descarta la posibilidad de que la separación de fases sea una consecuencia del fraccionamiento de la muestra durante la precipitación.

Por otra parte uno de los primeros logros en la preparación de mezclas PET/PEN vía procesamiento reactivo, le corresponde a Stewart et al.,⁴¹ quienes realizaron un experimento en el que se estudió el efecto de cuatro factores sobre las reacciones de intercambio que experimentan PET y PEN cerca y por encima de sus puntos de fusión.

Los factores analizados son a saber: tiempo y temperatura de mezclado, contenido de PEN en las mezclas y residuo de catalizadores en las muestras de PET.

Las mezclas analizadas se prepararon con un contenido de 50-80% en peso de PEN.

Estos investigadores encontraron que el intercambio en las mezclas está determinado primordialmente por el tiempo y la temperatura de mezclado, mientras que la composición de las mezclas y el contenido residual de catalizadores tienen un efecto mínimo o nulo.

Stewart y sus colaboradores analizaron la miscibilidad de las mezclas mediante una simple observación visual del material procesado, concluyendo que si éste es opaco las mezclas son inmiscibles y si el material es transparente, las mezclas son miscibles.

Como puede constar, la información y los trabajos de investigación reportados acerca de la miscibilidad en el sistema PET/PEN son escasos.

Es obvio que en ninguna de las investigaciones realizadas se han reportado datos acerca de la modificación de las propiedades de las mezclas. Por lo tanto resulta interesante estudiar la viabilidad de obtener la nueva familia polimérica basada en mezclas PET/PEN.

Para ello en este proyecto se propone obtener las mezclas vía extrusión reactiva y analizar:

- Si estas se comportan como sistemas miscibles.
- Cuáles son las condiciones óptimas de procesamiento bajo las cuales es posible obtener las mezclas PET/PEN.
- El efecto de la composición de las mezclas sobre sus propiedades térmicas.
- Las posibles reacciones químicas que tengan lugar durante el procesamiento de las mezclas

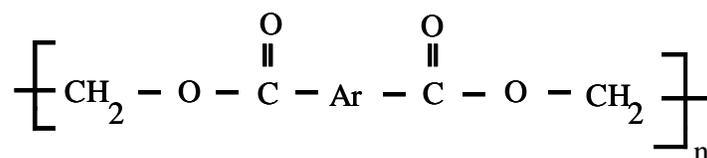
CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la información concerniente a los materiales empleados en el desarrollo del trabajo experimental, la preparación de las mezclas poliméricas PET/PEN procesadas vía extrusión reactiva y finalmente las técnicas de análisis realizadas para la determinación de propiedades fisicoquímicas tanto de las mezclas como de los materiales de partida para su obtención.

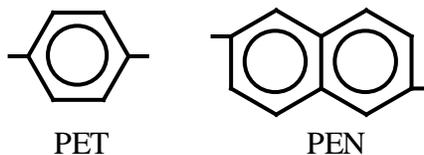
2.1 Materias Primas

Para la realización de este trabajo se emplearon los polímeros poli(tereftalato de etileno), PET, y poli(2,6-naftalato de etileno), PEN, donados por Celanese Mexicana e Eastman Chemical Company, respectivamente. Las estructuras químicas de ambos polímeros se presentan a continuación:



Esquema 2.1

donde Ar:



La tabla 2.1.1. reporta las propiedades fisicoquímicas tomadas de los pasaportes de seguridad e identificación para cada uno de los polímeros.

Tabla 2.1.1. Propiedades fisicoquímicas de PET y PEN

POLIMERO	Forma Física	* Punto de ablandamiento (°C)	Punto de fusión (°C)
PET	Sólido (pellet)	75	240-260
PEN	Sólido (pellet)	120	250-290

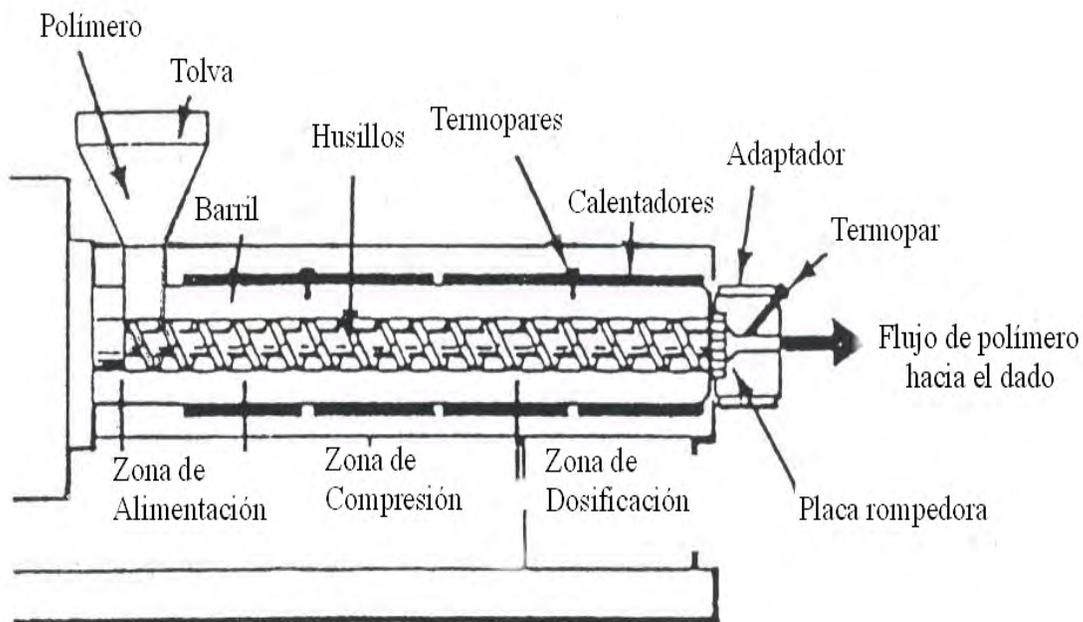
* Corresponde al valor de T_g

Para este trabajo se emplearon también algunos solventes: fenol (pureza 99+ %), 1,1,2,2-tetracloroetano (pureza 98+ %), cloroformo deuterado (pureza 99.8 atom. %) y ácido trifluoroacético deuterado (pureza 99 atom. %). Todos los solventes fueron adquiridos en Aldrich Chemical Corporation y se usaron directo del proveedor.

2.2. Procesamiento de las Mezclas PET/PEN vía extrusión reactiva

Las mezclas PET/PEN se prepararon vía extrusión reactiva empleando para ello un extrusor de doble husillo modelo TW-100 Haake Rheocord. Este extrusor se compone de dos husillos cónicos contrarrotatorios y de intermezclado parcial. Básicamente, el extrusor está dividido en cuatro zonas funcionales: (Ver figura 2.1)

- Zona de Alimentación.
- Zona de Compresión.
- Zona de Dosificación
- Zona del dado.



*Figura 2.2.1. Esquema principal del extrusor empleado en el procesamiento de mezclas
PET/PEN*

Cabe señalar que cada zona cuenta con medidores y controladores de temperatura y presión. La operación del extrusor está controlada por un programa de cómputo (Rheocord 90) que permite fijar el perfil de temperaturas y la velocidad de giro de los husillos (r.p.m), idóneos, para el polímero que haya que procesar. Este programa permite también almacenar información del comportamiento de torque, temperatura y presión en función del tiempo.

Las dimensiones y especificaciones de funcionamiento del extrusor se enlistan en la tabla 2.2.1.

Tabla 2.2.1. Dimensiones y especificaciones del extrusor de doble husillo TW-100 HAAKE RHEOCORD 90 (Df= Diámetro final, Dr= Diámetro inicial, Da= Diámetro exterior).

Dimensiones de la caja del extrusor: (l x a x h) (737 x254 x406)mm	Requerimiento de aire de Enfriamiento 50/60 PSI
Husillo : Longitud 331mm Df 19.7mm Dr 31.1mm Acero electrolizado 4140	ESPECIFICACIONES FUNCIONALES:
Barril : Df 20mm Dr 31.7mm Da 34.9mm	* Voltaje 220 VAC
Temperatura : Calentamiento eléctrico	* Potencia por zona: 800 W
Control : Límite 500°C por zona	* Potencia Total: 2400 W
Número de zonas: 3	* Termopares: 3
Bandas de calentamiento: 3	Intervalo 0°C a 500°C

En forma previa a la extrusión de los materiales y para evitar su degradación por la presencia de humedad interna, éstos fueron secados en un deshumidificador marca Pagani Leesona a una temperatura de 110°C durante 16 horas. A través de la técnica del Análisis Termogravimétrico se pudo detectar que la humedad por parte de cada uno de los polímeros no excede al 1%.

Los perfiles de temperatura y la velocidad de giro de los husillos bajo los cuales se procesaron se reportan en la tabla 2.2.2.

Tabla 2.2.2. Perfiles de temperatura y velocidad de procesamiento para mezclas PET/PEN

MATERIAL	ZONA 1 (°C)	ZONA 2 (°C)	ZONA 3 (°C)	VELOCIDAD (R.P.M.)
PET	270	270	275	32
PEN	270	270	275	32
PET/PEN 90/10	260	260	265	32
	270	270	275	
	280	280	290	
	290	290	305	
PET/PEN 70/30	ídem			90/10
PET/PEN 50/50	ídem			90/10

Las composiciones de las mezclas extruidas fueron:

- ◆ 90/10 % en peso (92/8 % en mol)
- ◆ 70/30 % en peso (75/25 % en mol)
- ◆ 50/50 % en peso (55/45 % en mol)

El procedimiento típico para llevar a cabo el proceso de extrusión fue el siguiente:

- ⇒ Se pesaron 500 g de material (pellets) para cada una de las diferentes composiciones con las que se trabajó.
- ⇒ Este material se fue adicionando a través de una tolva de alimentación a razón de 100 g cada 3 minutos aproximadamente.
- ⇒ Una vez alimentados los polímeros son precalentados, es decir, tiene lugar un primer fundido y posteriormente el material es transportado a la siguiente etapa en la línea del proceso que es la zona de compresión, llamada también de venteo.
- ⇒ En la zona de compresión se libera el aire atrapado entre los pellets y propiamente ocurre la fusión del material con la que éste experimenta un cambio en la densidad.

A continuación el material es impulsado a la zona de dosificación en la que el fundido adquiere una calidad homogénea para posteriormente suministrarse a la región del dado bajo condiciones de temperatura y presión constantes. En esta zona se encuentra ensamblada una placa de acero con perforaciones conocida como placa rompedora y un juego de mallas de dos a tres capas de alambre situadas a un lado de los husillos.

- ⇒ La placa rompedora tiene entre otras funciones evitar el paso de material extraño, como por ejemplo polímero no fundido, así como también crear un frente de presión cuando se opone una resistencia al bombeo de la zona anterior.
- ⇒ A la salida del extrusor se obtuvieron fibras con un diámetro promedio de 2mm las que se dejaron enfriar a temperatura ambiente. La apariencia de las fibras en la mayoría de los casos conservó la propiedad de transparencia, aunque en otras pudo apreciarse en ellas núcleos blancos originados por la cristalización del material.

Las propiedades térmicas como temperatura de transición vítrea (T_g), punto de cristalización (T_c), y punto de fusión (T_m) se determinaron con la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), mientras que la estabilidad térmica de las mezclas se determinó con la ayuda del Análisis Termogravimétrico (TGA). Por otro lado, la estructura química de las fibras obtenidas fue estudiada empleando las técnicas de espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) y de resonancia magnética nuclear (NMR). Los métodos utilizados para la realización de estas técnicas se describen en las secciones posteriores que conforman este capítulo.

2.3 Técnicas de Caracterización

2.3.1. Análisis Térmico: Calorimetría Diferencial de Barrido y Termogravimetría

El análisis térmico de las materias primas y de las mezclas se realizó usando un calorímetro diferencial de barrido DuPont 910. El peso aproximado de las muestras fue de 10-15 miligramos y éstas fueron colocadas en porta muestras de aluminio a panel abierto. Los barridos se realizaron de temperatura ambiente hasta 300°C (para asegurar la fusión de los materiales) a una velocidad de calentamiento de 20°C/min. y bajo una atmósfera de nitrógeno ultra puro.

Para las materias primas se realizaron, también, análisis térmicos cíclicos (calentamiento-enfriamiento) en los que la muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta 300°C (vel. 20°C/min. y atm. de N₂). La muestra permaneció en condición isotérmica después de cada calentamiento, por espacio de 5 min., a lo que siguió un enfriamiento a la misma velocidad hasta alcanzar una temperatura de 30°C, permaneciendo a esa temperatura durante 3 min.

El total de ciclos para calentamiento y enfriamiento fue de 3, respectivamente.

A partir del calor de fusión (ΔH^{exp}) medido para cada uno de los poliésteres se determinó un grado fraccional de cristalinidad aparente, % X de acuerdo con la ecuación:²⁹⁻³¹

$$\% X = (\Delta H^{\text{exp}}/\Delta H^{\circ})$$

Ecuación 2.1

donde ΔH° es el calor de fusión de un cristal ideal. Para PET este calor equivale a 28.1 cal/g,³¹ mientras que a PEN le corresponde un valor de 24.7 cal/g +/- 1.98 cal/g.⁸

Para el análisis termogravimétrico se usó un equipo de alta resolución DuPont TGA-2950. El calentamiento se llevó a cabo de temperatura ambiente hasta 600°C bajo una atmósfera de

nitrógeno y a una velocidad de 20°C/min. Las temperaturas de inicio, 5 y 10% de pérdida en peso de las muestras se tomaron como índice de la estabilidad térmica.

2.3.2. Determinación de la Viscosidad inherente

El peso molecular de los polímeros originales y de las mezclas PET/PEN fue caracterizado empleando la técnica de viscosidad.

Siguiendo la norma del ASTM No. D4603-91³⁵ para la determinación de la viscosidad inherente del PET y poliésteres afines, se prepararon soluciones de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano en una proporción 60/40% peso a concentraciones de polímero de 0.5 g/dl. Las mediciones se realizaron en un viscosímetro tipo Ubbelohde 1B a 30°C, y para garantizar una temperatura de operación constante se empleó un termostato marca Techne modelo TU-16D.

La viscosidad inherente está relacionada con la composición y el peso molecular de las resinas de poliéster, por lo que debe controlarse para que la procesabilidad y las propiedades finales de la resina permanezcan en un intervalo deseado.

Después de efectuar 5 mediciones para cada muestra y de promediar los tiempos de flujo se calculó la viscosidad inherente con la fórmula:³⁵

$$\eta_{inh}^{30^{\circ}\text{C}} = \ln \eta_r / C$$

Ecuación 2.2

donde:

η_{inh} = Viscosidad inherente, dl/g

$\eta_r = t/t_0$ = Viscosidad relativa

t = Tiempo de flujo de la solución polimérica, seg.

t_0 = Tiempo de flujo del disolvente, seg.

C = Concentración de la solución, g/dl

Otra opción que se llevó a cabo para estimar el peso molecular de los polímeros fue calcular la viscosidad intrínseca usando la relación de Billmeyer:³⁵

$$[\eta] = 0.25 (\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r)/C$$

Ecuación 2.3

donde:

$[\eta]$ = Viscosidad intrínseca

$\eta_r = t/t_0$ = Viscosidad relativa

C = Concentración de la solución, g/dl

La ventaja de emplear esta relación es que a partir de una sola medición de la viscosidad relativa se puede calcular en forma opcional la viscosidad intrínseca.

En acuerdo con la literatura en los estudios de viscosidad de soluciones diluidas de polímeros, la ecuación de Mark-Houwink se usa con frecuencia para relacionar la viscosidad intrínseca, $[\eta]$, con su peso molecular promedio-viscosidad. De la misma manera, se ha reportado una relación similar para los poliésteres que relaciona la viscosidad intrínseca con el peso molecular promedio-número, M_n :

$$[\eta] = kM_n^\alpha$$

Ecuación 2.4

donde k y α son constantes empíricas para un sistema solvente-polímero a una temperatura particular y M_n es el peso molecular promedio-número del polímero.

Para PET se encontró en la literatura una relación de Mark-Houwink para el sistema fenol/1,1,2,2-tetracloroetano, 60/40% peso a 30°C:³⁶

$$[\eta] = 7.61 \times 10^{-4} M_n^{0.67}$$

$$M_n = ([\eta] / 7.6 \times 10^{-4})^{1/0.67}$$

Ecuación 2.5

Por otra parte para PEN la relación de Mark-Houwink que se encontró es la siguiente:³⁷

$$[\eta] = 4.7458 \times 10^{-4} M_n^{0.747}$$

Ecuación 2.6

donde :

$[\eta]$ = Viscosidad intrínseca

M_n = Peso molecular promedio número del polímero.

Con las ecuaciones anteriores pudo obtenerse una estimación del peso molecular de los polímeros puros.

2.3.3 Análisis de Espectroscopia: Infrarrojo y Resonancia Magnética Nuclear

Para este análisis se empleó un espectrómetro de infrarrojo FT-IR marca Nicolet Modelo 510P. Se prepararon películas delgadas (3-5 μ m) de ambos poliésteres por extrusión reactiva a 275°C, las que fueron corridas en un intervalo de longitud de onda de 4800-400 cm^{-1} a temperatura ambiente.

Para el análisis de ^1H RMN se utilizó un equipo de resonancia magnética nuclear marca Varian Modelo Unity Plus 300 operando a 300 MHz para la observación de protones. Las muestras con un peso aproximado a 60 mg se disolvieron en una mezcla de ácido trifluoroacético/cloroformo deuterados en una relación 1:3 en volumen.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización de los componentes principales de las mezclas PET/PEN

Las características iniciales de los componentes de una mezcla polimérica son de gran importancia ya que pueden influir de forma directa sobre el comportamiento de las propiedades finales de dicha mezcla. Esta influencia puede ser de tipo aditivo, es decir que, la modificación en las propiedades de la mezcla estará dada por la suma de las cantidades con que dicha propiedad existe en cada uno de los componentes.

Por otro lado, una influencia adicional, y que resulta de mayor trascendencia, es la de tipo sinérgico, en la que la presencia del polímero con las mejores propiedades fisicoquímicas ejerce una acción que refuerza o aumenta las propiedades del otro, y de esta forma permite obtener un nuevo material polimérico de propiedades superiores a las del polímero en desventaja y al mismo tiempo cercanas a las del polímero de mejores características.

En acuerdo con los objetivos que se pretende alcanzar en el presente trabajo experimental, las propiedades consideradas como prioritarias en función de las propiedades de las mezclas finales son: las propiedades térmicas, las propiedades mecánicas, y finalmente el peso molecular de los polímeros que afecta a las propiedades anteriores.

En las secciones siguientes se describe en términos generales el comportamiento de dichas propiedades.

3.1.1 Análisis térmico de los homopolímeros PET y PEN

Uno de los objetivos de este proyecto es evaluar la posibilidad de obtener un nuevo material polimérico basado en la mezcla PET/PEN, y al mismo tiempo conocer cuál es el impacto de la composición sobre las propiedades térmicas. Por tal motivo, en esta sección, se hace referencia a las propiedades térmicas considerándolas como las de mayor interés.

El análisis térmico, a través de las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), termogravimetría (TGA), análisis termomecánico (TMA), etc., permite medir cambios en las propiedades físicas y químicas de los sistemas como una función de la temperatura. Así cualquier propiedad del material que cambia cuando éste se somete a un programa de calentamiento, puede emplearse para su estudio térmico, además de que dichos cambios en las propiedades del material determinan, en muchas ocasiones, su utilidad práctica.

El comportamiento térmico de un polímero está dictado primordialmente por: (a) la naturaleza y secuencia de átomos que constituyen la cadena principal, (b) la presencia de defectos químicos tales como ramificaciones, entrecruzamientos, causados por reacciones químicas, oxidativas, térmicas, y/o termooxidativas, (c) la naturaleza de grupos terminales, los cuales pueden afectar la asociación extremo-a-extremo provocando un incremento aparente en el peso molecular, (d) la longitud de cadena, o peso molecular y la distribución de peso molecular, etc.²⁶

Entre los parámetros de temperatura, uno que se registra con frecuencia es la temperatura de deflexión bajo carga (HDT), y que es la temperatura requerida para que un polímero particular se deforme 0.01 plg., bajo una carga específica de 66 ó 264 psi (lb/plg²). El tipo de información que esta prueba proporciona es muy útil para las propuestas de selección de materiales. Por ejemplo cuando se requieren materiales plásticos para aplicaciones a altas temperaturas, su realización permite conocer cuál de ellos es idóneo para emplearse en partes automotrices, partes expuestas a la intemperie, partes eléctricas que exceden a la temperatura ambiental, etc.²⁷

Este parámetro está regido por las normas ASTM D648, ISO 75 y DIN 5341 y para ambos polímeros su valor ya ha sido estandarizado. En el caso de PET, éste presenta un HDT de 115°C para una carga de 66 psi y de 85°C para una de 264 psi, mientras que para PEN se tienen reportados valores de HDT de 157°C y 110°C, respectivamente.²⁷

Pese a su gran utilidad, los requisitos en la prueba de HDT son mayores, empezando por una geometría específica de la muestra, la tensión mecánica aplicada, entre otros. Es por ello y en vista además de que se trata de una investigación con espíritu científico, que en este proyecto se recurrió a la determinación de una temperatura significativa para la mayoría de los plásticos y que es la temperatura de transición vítrea, T_g . Se trata de un parámetro más universal que además da la libertad de emplear una muestra común y de poder controlar la velocidad de calentamiento.

Puede definirse como la temperatura o el intervalo de temperatura en el cual el polímero sufre una transición reversible de un estado vítreo a un estado visco elástico. La T_g representa el centro del intervalo de temperatura donde ocurre dicha transición.^{26, 30}

Por debajo de la T_g el material es un sólido vítreo de gran rigidez. Las deformaciones que pudieran surgir en este estado están controladas por el fenómeno de relajación, es decir que para poder romper las interacciones intermoleculares existentes se requiere de más tiempo debido a que éstas poseen una vida más larga y que de igual forma la recuperación a su estado inicial también dependerá del tiempo.^{26, 30}

Por otro lado, a temperaturas superiores (hasta alcanzar la temperatura de fusión, T_m), la deformación elástica es reversible, las interacciones intermoleculares tienen una duración menor por lo que se puede considerar un fenómeno no dependiente del tiempo. Las moléculas tienen mayor libertad y cambian continuamente su forma y hasta cierto punto su posición.³⁰ En este punto el material pierde su rigidez mecánica, la cual se requiere básicamente, por ejemplo, en la fabricación de botellas.

A temperaturas mayores a T_m , las cadenas poliméricas se deslizan y se separan causando flujo viscoso irreversible.³⁰

El PET y el PEN son a temperatura ambiente materiales vítreos, estado que les confiere la gran dureza mecánica que es aprovechada al emplearlos como materiales de ingeniería, aunado a ello, ambos polímeros presentan buenas propiedades térmicas. Las temperaturas de transición vítrea para PET y PEN reportadas con mayor frecuencia en la literatura son 75°C y 126°C, respectivamente.^{4-6, 11-13}

Uno de los factores que afectan el valor de la T_g de un polímero es, entre otros, la estructura química. Por ejemplo en los poliésteres alifáticos la flexibilidad aumenta a medida que se incrementa el contenido de grupos metileno (CH_2) y por lo tanto la T_g disminuye, pero si en la estructura básica del polímero existen grupos fenilo o carbonilo como es el caso de PET y PEN, la flexibilidad disminuye provocando que la T_g aumente.²⁶

Por último un tercer parámetro térmico de gran valía es la temperatura de descomposición térmica y oxidativa, T_d , que es la temperatura en que se inician procesos de destrucción no controlados y no selectivos. Resulta de gran beneficio, ya que su determinación ayuda a establecer la ventana tecnológica de procesamiento de las muestras, sin riesgo de destrucción. Controla y presenta el punto en el cual se inicia la formación de productos volátiles manifestada como una pérdida de peso molecular, así como la posible formación de entrecruzamientos o ramificaciones.

Este parámetro puede evaluarse a través de la técnica del análisis de termogravimetría (TGA).^{26, 27, 30}

3.1.1.1 Transiciones térmicas de PET y PEN: transición vítrea y temperatura de fusión

Para estudiar el comportamiento térmico de ambos polímeros se llevaron a cabo análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las muestras fueron calentadas bajo una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 20°C/min en un intervalo de temperatura de 50 a 300°C.

La figura 3.1 muestra los termogramas de DSC para los polímeros en su forma original (pellets).

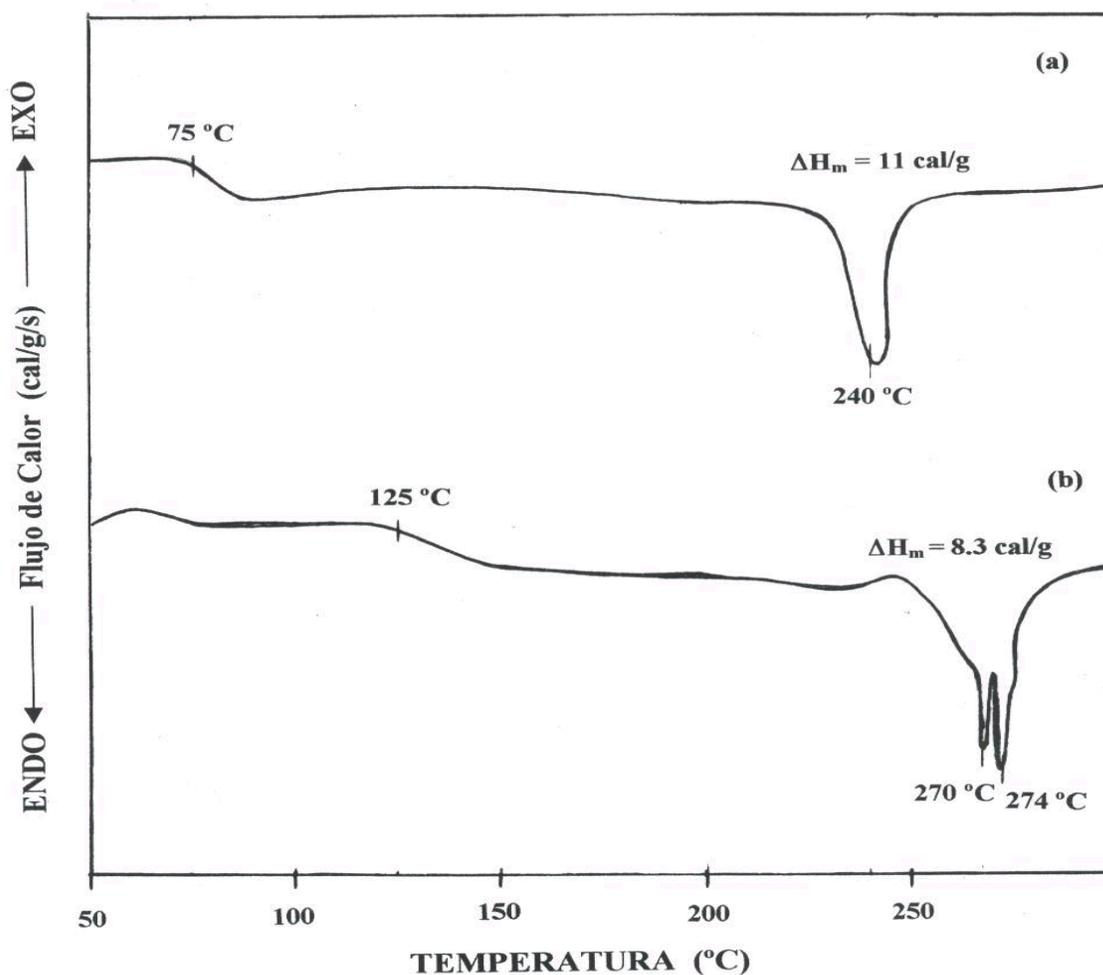


Figura 3.1. Termogramas de DSC para los polímeros puros, (a) PET, (b) PEN.

Los valores de T_g obtenidos para los polímeros puros son 75 y 125 °C, para PET y PEN, respectivamente, ambos valores están en acuerdo con los datos reportados en la literatura.^{4-6, 11-13}

En la misma figura se puede apreciar que la fusión para PET ocurre a 240 °C y para el caso de PEN, la señal de fusión está representada por una doble endoterma con valores de 270 y 274 °C, estos valores también concuerdan con las temperaturas de fusión registradas en la literatura.^{4-6, 11-13}

El fenómeno de múltiples endotermas de fusión existe para una gran cantidad de polímeros y puede ser atribuido a varios factores tales como: dos diferentes formas de cristales, agrupación discreta de cristalitos con varios grados de perfección, diferencia en el tamaño de los cristalitos, etc.^{9, 28}

En el caso específico de PEN se ha encontrado que éste, es capaz de cristalizar en dos modificaciones diferentes llamadas α y β . La primer modificación, cuya celda unitaria de cristalización fue determinada por Mencik, es triclinica ($a= 0.651$, $b= 0.575$, $c=1.32$ nm, $\alpha= 81.33$, $\beta= 144$ y $\gamma= 100^\circ$) y por otro lado la segunda modificación cristalina puede obtenerse bajo condiciones de cristalización usuales y su celda también es triclinica ($a= 0.926$, $b= 1.559$, $c= 1.273$ nm, $\alpha= 121.6$, $\beta= 95.57$ y $\gamma= 122.52^\circ$).^{8, 9, 28}

Lo anterior pudiera ser el motivo por el cual durante el barrido térmico para PEN se presenta la doble señal endotérmica.

3.1.1.2 Cristalinidad de PET y PEN

En los termogramas representados en la figura 3.1 puede notarse la ausencia de señales exotérmicas de cristalización, lo que puede deberse al alto porcentaje de cristalinidad presente en las muestras originales.

El grado fraccional de cristalinidad de cada componente fue calculado a través de la medición del área sobre la curva del pico de fusión. Esta área representa el calor o entalpia de fusión de la muestra, ΔH^{exp} , cuyo valor fue substituido en la siguiente expresión: ^{29, 31}

$$\% X_C = (\Delta H^{\text{exp}}/\Delta H^\circ) \times 100$$

donde ΔH^{exp} = entalpia de fusión de la muestra, cal/g.

ΔH° = entalpia de fusión de un cristal ideal (100%), cal/g.

X_C = grado fraccional de cristalinidad de la muestra.

Los valores de entalpia correspondientes a cada uno de los polímeros se presentan a continuación:

Para PET el ΔH° es igual a 28.1 cal/g ³⁰ y el ΔH^{exp} igual a 11 cal/g, lo que da un X_C igual a **39%**, mientras que para PEN se tiene que el ΔH° equivale a 24.7 cal/g +/- 1.98 cal/g y el ΔH^{exp} a 8.3 cal/g, que conduce a un X_C de **33%**.

De acuerdo con estos resultados puede explicarse que la ausencia de señales exotérmicas, se debe a que bajo las condiciones en que se realiza la prueba, la cristalinidad de los materiales no puede aumentarse (el tiempo de exposición de las muestras al flujo de calor no es suficiente para permitir que los materiales cristalicen).

3.1.1.3. Análisis de DSC cíclicos para PET y PEN

Para verificar la hipótesis expresada anteriormente, así como por el hecho de que el proceso de extrusión reactiva consiste en un ciclo de calentamiento-enfriamiento, en el que resulta importante conocer de qué manera se ve afectado el material por el fenómeno de cristalización, las muestras de PET y PEN fueron sometidas a un análisis de DSC cíclico.

Para la realización de este análisis, las muestras fueron calentadas bajo una atmósfera de nitrógeno a una velocidad de 20°C/min, dentro de un intervalo de temperatura de 50 a 300°C, manteniéndolas bajo condición isotérmica por espacio de 5 minutos, para posteriormente enfriarlas de 300 a 30°C a la misma velocidad empleada para el calentamiento. Las muestras se mantuvieron en estas condiciones durante 3 minutos antes de proceder al siguiente calentamiento.

Análisis de DSC cíclico para PET

En la figura 3.2 se exhiben los termogramas de DSC para PET expuesto a tres ciclos de calentamiento-enfriamiento. La primer curva de calentamiento corresponde al material tal y como se recibió originalmente, y es la misma que se representa en la figura 3.1 (curva a).

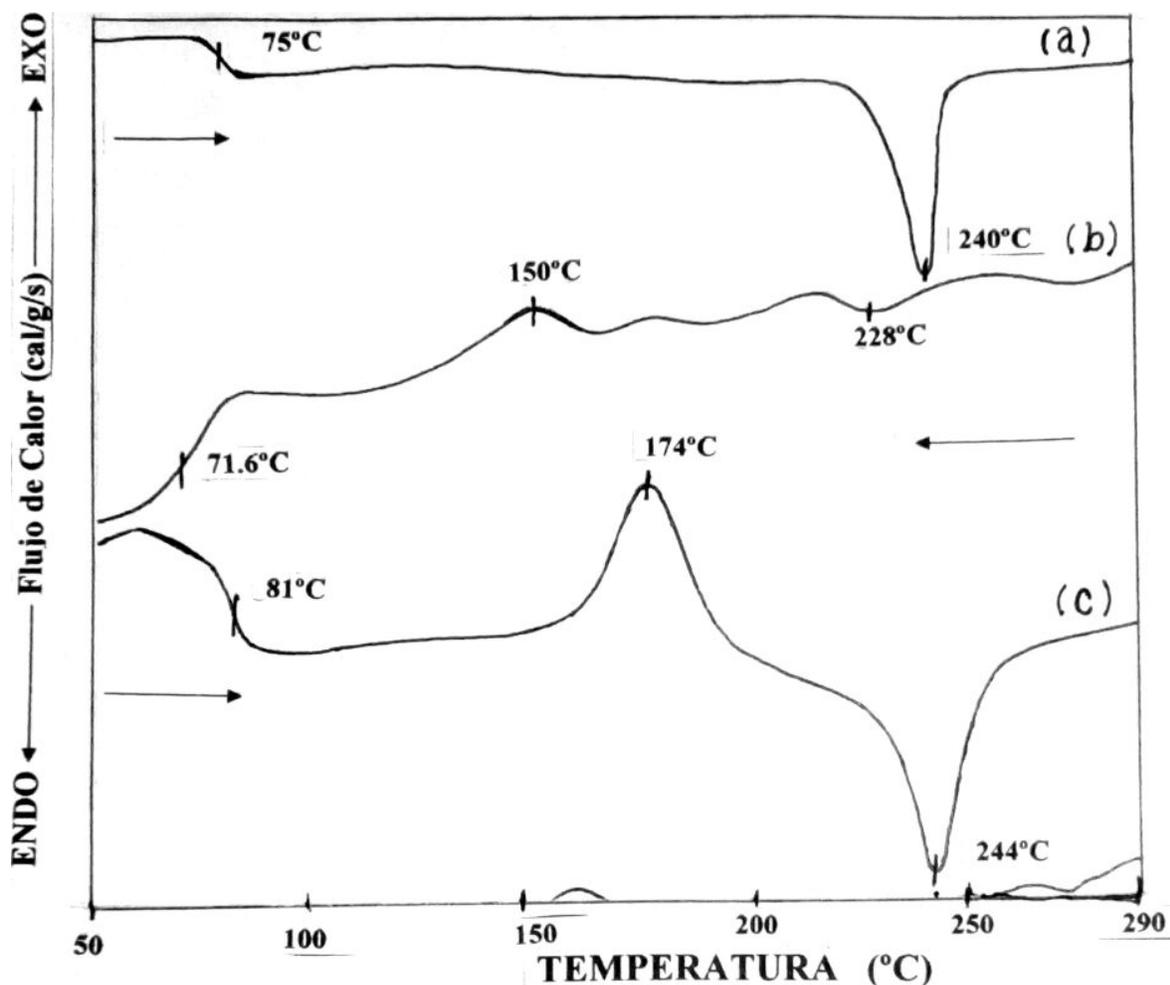


Figura 3.2. Termogramas de DSC cíclicos para PET a 20°C/min y atm. de N₂

Después de completar el barrido de calentamiento en el DSC, con la misma muestra se efectuó un barrido de enfriamiento a partir del estado fundido, hasta alcanzar una temperatura de 30°C, la velocidad para este barrido fue de 20 °C/min. Bajo estas condiciones de enfriamiento, algunas de las cadenas del polímero se congelan y por lo tanto no cuentan con el tiempo suficiente para cristalizar en su totalidad. Este hecho puede comprobarse al observar la curva (b), en la que

solo se aprecia una ligera exoterma a 150 °C, la cual corresponde a la cristalización primaria o “cristalización caliente”.^{32, 33}

Se puede decir entonces, que el material tiende a adquirir una estructura amorfa, la cual se hace evidente al llevar a cabo el segundo calentamiento (curva c). El termograma registrado para este, permite observar un escalón más pronunciado en el calor específico a 81°C que corresponde a la T_g , posteriormente aparece una señal exotérmica de cristalización a 174 °C, la que ha sido llamada “cristalización secundaria” o “cristalización fría”, y finalmente la endoterma de fusión situada a 244 °C.^{32,33}

El fenómeno de “cristalización fría” puede explicarse fácilmente, a medida que las cadenas del polímero que están congeladas se calientan, se alcanza una movilidad crítica para la cristalización y el material se organiza manifestándolo mediante un proceso exotérmico. Este comportamiento es típico para PET y es el mismo que se observó en los siguientes ciclos de calentamiento-enfriamiento.^{32, 33}

Análisis de DSC cíclico para PEN

Los termogramas del análisis cíclico para PEN se muestran en la figura 3.3, en donde se puede observar que la primer curva coincide con la mostrada en la figura 3.1 y que representa la muestra recibida originalmente.

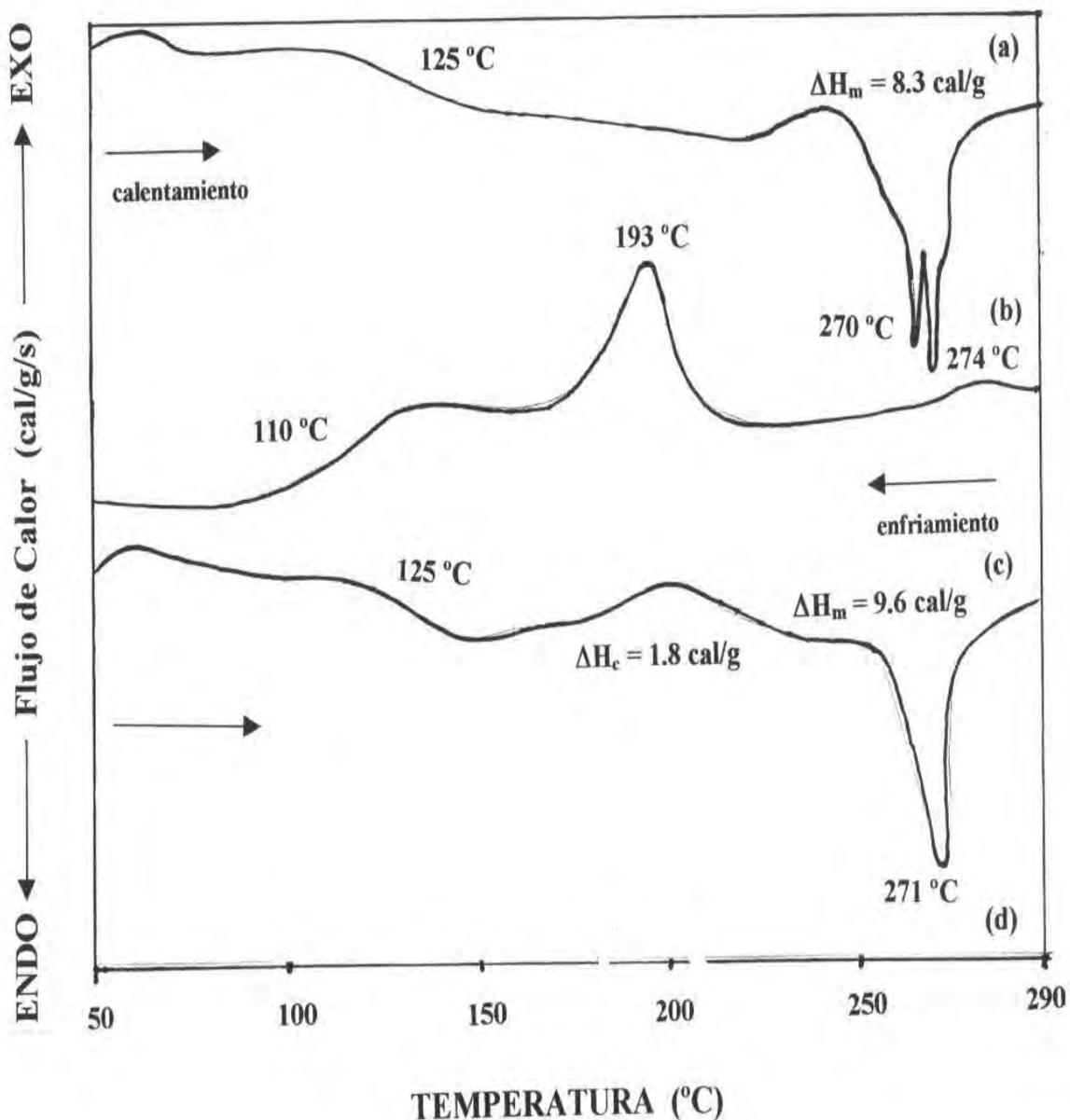


Figura 3.3. Termogramas de DSC cíclicos para PEN a 20°C/min y atm. de N₂

En esta figura se puede apreciar que la temperatura de fusión para el primer ciclo de calentamiento está dada por una doble endoterma ubicada a 270-274 °C y que para los siguientes ciclos el valor se mantiene casi constante (271 °C) con la única diferencia de que la multiplicidad en la señal ha desaparecido.

A diferencia de PET, en la primer curva de refrigeración para PEN (curva b), puede detectarse una exoterma de cristalización más pronunciada, dicha transición se registra a una temperatura de 193°C. El hecho de que la velocidad de cristalización se incremente con respecto a la de PET puede atribuirse a la presencia de un anillo aromático adicional que provoca que la movilidad molecular aumente.

Respecto al comportamiento de cristalización puede mencionarse que después del primer ciclo de refrigeración el PEN adquiere una estructura cristalino/amorfa y que esa pequeña región amorfa genera en el segundo calentamiento (curva c) una señal exotérmica de cristalización, a una temperatura de 200°C, cuya área es menor con respecto a la de PET y que es el resultado de una alta velocidad de cristalización, pero a pesar de tan alta cristalinidad no se alcanza el equilibrio ya que en el siguiente ciclo de calentamiento se sigue conservando una pequeña región amorfa dentro de la estructura del polímero y que produce la aparición de la señal exotérmica de cristalización.

El “casi” equilibrio de cristalinidad alcanzado por la muestra, provoca que la T_g presente valores con variación insignificante en cada uno de los siguientes ciclos de calentamiento (125 °C).

Otro factor que confirma que bajo estas condiciones de procesamiento el PET alcanza un mayor grado amorfo, es el grado fraccional de cristalinidad, que fue calculado de la misma forma que para el primer ciclo de calentamiento, con la única variante de que ahora el ΔH^{exp} es igual a la diferencia entre el ΔH_m y el ΔH_c . En la tabla 3.1. se presentan los datos de entalpia para ambos polímeros, así como los grados fraccionales de cristalinidad.

Tabla 3.1 Datos obtenidos a partir del DSC para el cálculo del porcentaje de cristalinidad

POLIMERO	ΔH_m^{exp} (cal/g)	ΔH_c^{exp} (cal/g)	X_c (%)
PET (a)	11	-	39
PET (c)	6	5.5	1.8
PET (e)	6.4	5	5
PEN (a)	8.3	-	33
PEN (c)	9.6	1.8	31.6
PEN (e)	9.1	2.2	28

Los resultados proporcionados en la tabla 3.1., permiten observar que aún a pesar de que ambas muestras fueron corridas a las mismas condiciones, es obvio que para el caso de PEN, la velocidad de enfriamiento no es lo suficientemente efectiva para dar una estructura amorfa, por lo que éste cristaliza más rápidamente a partir del fundido. Estos resultados contradicen hasta cierto punto lo que se ha publicado acerca de la velocidad de cristalización de PET y PEN. En la literatura se ha reportado que la velocidad de cristalización de PEN es mucho más lenta que la de PET,^{4, 12, 23} sin embargo en este caso particular se detectó lo contrario.

Del mismo modo en una serie de artículos, se ha reseñado que el polímero con la mayor cristalinidad inicial será el que cristalice más rápidamente a partir del fundido, esto debido a un efecto llamado “memoria cristalina”.³² A mayor contenido de cristalinidad inicial, se presenta un número mayor de núcleos remanentes que favorecerán la cristalización durante el enfriamiento.

De acuerdo a este efecto, debiera ser el PET el que cristalizara más rápido, pero esto no ocurre así. No obstante, no hay que olvidar que la cristalinidad de los poliésteres del tipo de PET y PEN, depende fuertemente de su peso molecular.³⁴ A menor peso molecular, el polímero

incrementa su velocidad de cristalización. Esto puede explicar lo ocurrido ya que, como se discutirá en la sección 3.1.2, el PEN presenta un menor peso molecular con respecto al de PET.

3.1.1.4. Análisis de resistencia térmica de PET y PEN puros por medio de TGA

Con la finalidad de conocer la temperatura de descomposición térmica y oxidativa de los polímeros puros, se efectuó un análisis de termogravimetría a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, bajo una atmósfera de nitrógeno y dentro de un intervalo de temperatura de 50-600 °C.

En la figura 3.4 se muestran las curvas de termogravimetría de ambos polímeros y se indica en ellas las temperaturas de inicio de descomposición y del 5 y 10% en pérdida de peso.

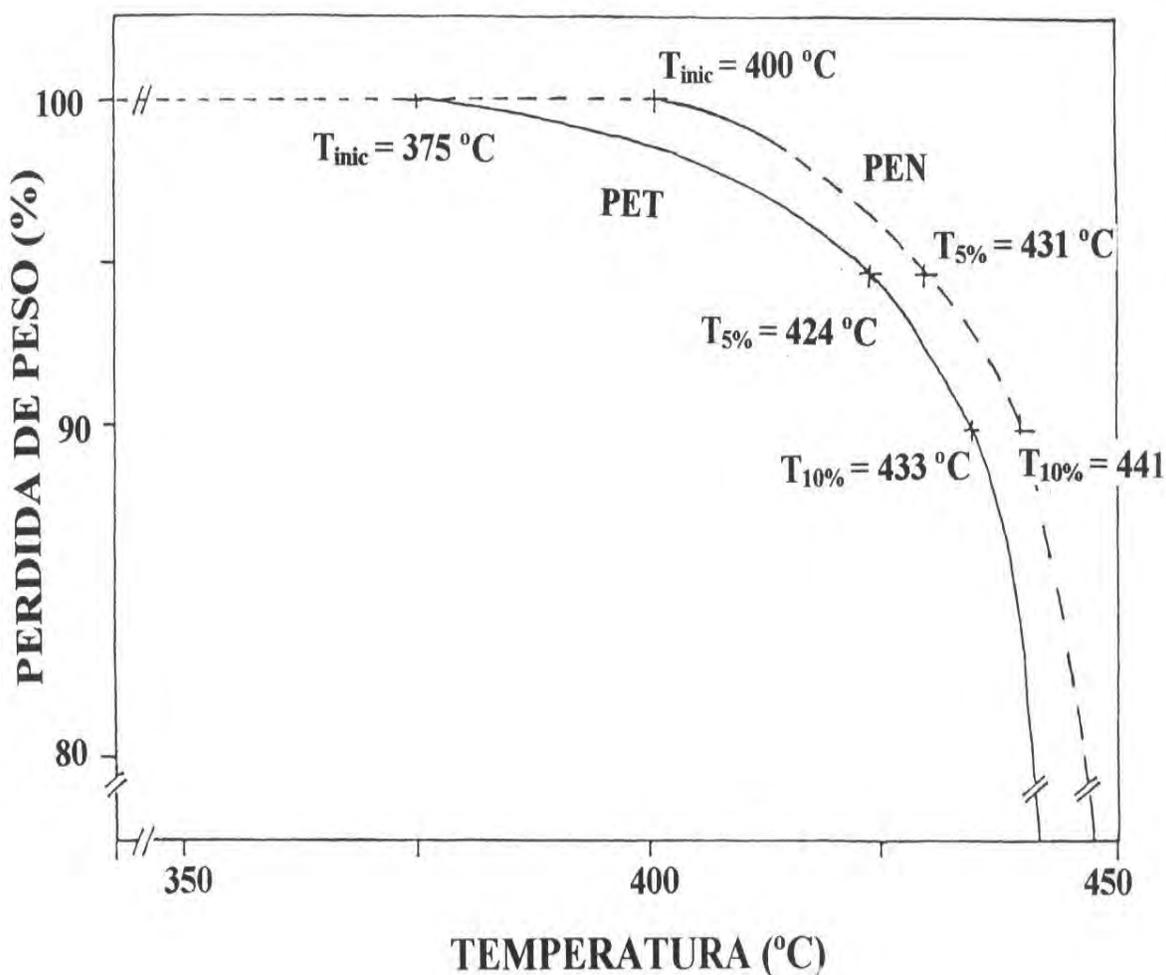


Figura 3.4. Curvas de análisis termogravimétrico para PET y PEN obtenidas a una velocidad de calentamiento de 20°C/min y atmósfera de nitrógeno

Este análisis permite concluir que el PEN supera al PET en resistencia térmica, ya que la temperatura de inicio de descomposición térmica activa ocurre para el primero a 400°C, mientras que para PET está en 375°C. A pesar de esto el límite real de temperatura para su procesamiento está a 60-80°C por debajo de estos valores, por lo que sería recomendable procesarlos hasta una temperatura máxima de 320°C ya que por encima de ella, si bien no ocurre precisamente degradación, si podría tener lugar la reestructuralización de los materiales o la formación de compuestos ramificados.

3.1.2 Peso molecular de los homopolímeros

En la sección introductoria a este capítulo se mencionó que el peso molecular de los polímeros es importante, ya que éste tiene un efecto significativo sobre sus propiedades, tal es el caso de las propiedades térmicas descritas anteriormente y de las propiedades mecánicas.

Los pesos moleculares de los polímeros y la distribución de peso molecular se determinan, indirectamente, a través de la medición de las propiedades de los polímeros o de sus soluciones y correlacionando esta información con el tipo de peso molecular que se crea corresponda al tipo de propiedad medida.²⁶

Por ejemplo, el análisis químico de los grupos terminales presentes en las moléculas del polímero, los estudios de la determinación de propiedades coligativas de las soluciones de polímeros (puntos de ebullición y congelación), los estudios de presión osmótica sobre las soluciones de polímeros, y la medida de viscosidad de soluciones diluidas, proporcionan datos sobre el peso molecular promedio número del polímero (M_n). Los métodos de dispersión de luz en las soluciones poliméricas y los métodos de sedimentación por ultracentrifugación aportan datos relacionados con los pesos moleculares promedio peso de los polímeros (M_w).²⁶

De los métodos mencionados el más ampliamente utilizado, por su simplicidad, es el de viscosidad intrínseca de soluciones poliméricas diluidas, su utilidad como medida del peso molecular de un polímero fue demostrada por Staundiger (1930)³ en sus primeros trabajos. Aprovechando este hecho, en este trabajo de investigación se determinaron las viscosidades intrínsecas de ambos polímeros, PET y PEN.

En la literatura se encuentran disponibles un gran número de ecuaciones para determinar la viscosidad intrínseca de una solución polimérica, las cuales a su vez se auxilian de soluciones gráficas que en ocasiones no proporcionan una estimación muy exacta. Tomando en consideración estos aspectos, algunos investigadores han propuesto ecuaciones, las cuales requieren de una sola

medición de la viscosidad relativa (η_r) o específica (η_{sp}), lo que evita pérdida de tiempo y principalmente de material.

Para este proyecto se encontró una relación del tipo descrito anteriormente conocida como de Billmeyer y que se presenta a continuación:³⁵

$$[\eta] = 0.25 (\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r) / C$$

donde :

$[\eta]$ = viscosidad intrínseca

$\eta_r = t/t_0$ = viscosidad relativa

C = concentración de la solución, g/dl

En este trabajo de investigación la viscosidad intrínseca de ambos homopolímeros, PET y PEN, se determinó a partir de esta relación para emplearla posteriormente como medida equivalente de su peso molecular.

Después de haber realizado una serie de mediciones de viscosidad, se obtuvo un valor promedio el cual fue substituido en las ecuaciones de Mark-Houwink reportadas para PET y PEN en la literatura^{36, 37} y que correlacionan la viscosidad intrínseca del polímero con su peso molecular promedio número. Dichas expresiones para el sistema fenol/1,1,2,2-tetracloroetano (60/40 % en peso a 30°C), y que fueron descritas en la sección 2.3.1 de este trabajo, se presentan a continuación:

$$\text{Para PET} \quad [\eta] = 7.61 * 10^{-4} M_n^{0.67} \text{ y,}$$

$$\text{para PEN} \quad [\eta] = 4.7458 * 10^{-4} M_n^{0.747}$$

donde $[\eta]$ = viscosidad intrínseca

M_n = peso molecular promedio número del polímero

A partir de estas expresiones se despejó el peso molecular promedio número obteniendo los resultados que se reportan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Caracterización del peso molecular de PET y PEN.

POLIMERO	η (dl/g)	M_n
PET	0.85	35,200
PEN	0.53	12,100

Con los datos reportados en la tabla se pueden realizar las siguientes conclusiones:

- * Los valores obtenidos para los pesos moleculares de ambos polímeros permiten considerarlos dentro del intervalo de pesos promedio para los polímeros de condensación (11 000 a 40 000).^{16, 30}
- * De acuerdo con estos valores, se puede decir que de existir grupos funcionales terminales en las cadenas de ambos polímeros, su concentración debe ser mínima ya que la presencia de estos es mayor cuando se tienen polímeros de bajo peso molecular (2 000 a 10 000).^{16, 30}

3.1.3. Análisis espectroscópico: infrarrojo y resonancia magnética nuclear

El análisis de grupos funcionales terminales es uno de los métodos absolutos más importantes en la obtención del peso molecular promedio número de los polímeros de condensación de estructura conocida. Además de los métodos químicos para el análisis de grupos terminales, mencionados con anterioridad, se han empleado también varios métodos físicos para determinar la concentración de grupos terminales y por lo tanto el peso molecular. Estos incluyen la espectroscopia óptica, la resonancia magnética nuclear (R.M.N) y métodos dieléctricos.^{37, 38}

Estos métodos determinan el peso molecular del polímero sólido y son adecuados especialmente para polímeros con cadenas rígidas que son difíciles de disolverse para su análisis químico.

Una de las técnicas más comúnmente empleadas es la espectroscopia de absorción infrarroja, IR, la cual se origina a partir de las vibraciones moleculares que causan cambios en el momento dipolar y la polarizabilidad de las cadenas moleculares. Estos espectros son únicos para cada molécula y por lo tanto reflejan la estructura de la cadena, especialmente la concentración de los grupos constituyentes y las fuerzas intramoleculares que actúan a través de ellos. Las mediciones de concentración de los grupos funcionales terminales representan una aproximación para obtener el peso molecular promedio número del polímero.³⁷

Las propiedades y la estructura cristalina de PET y PEN han sido discutidas por varios autores y de igual forma se han reportado sus espectros de infrarrojo. Ouchi et al.³⁹ fueron los pioneros en la publicación de los resultados de su investigación acerca de la diferencia entre las bandas de infrarrojo originadas a partir de un anillo bencénico y a partir de un anillo naftalénico, de donde concluyeron que el PEN presenta algunas bandas que se comportan de manera muy diferente a las de PET y que esto podría deberse a la existencia de ciertas interacciones intermoleculares generadas a partir de la estructura tan compacta de las moléculas en el cristal.

Para este trabajo experimental se prepararon películas de PET y PEN vía extrusión reactiva a una temperatura de procesamiento de 275°C, las que posteriormente fueron analizadas por la técnica de IR.

En las figuras 3.5 y 3.6 se muestran los espectros de infrarrojo para PET y PEN, respectivamente.

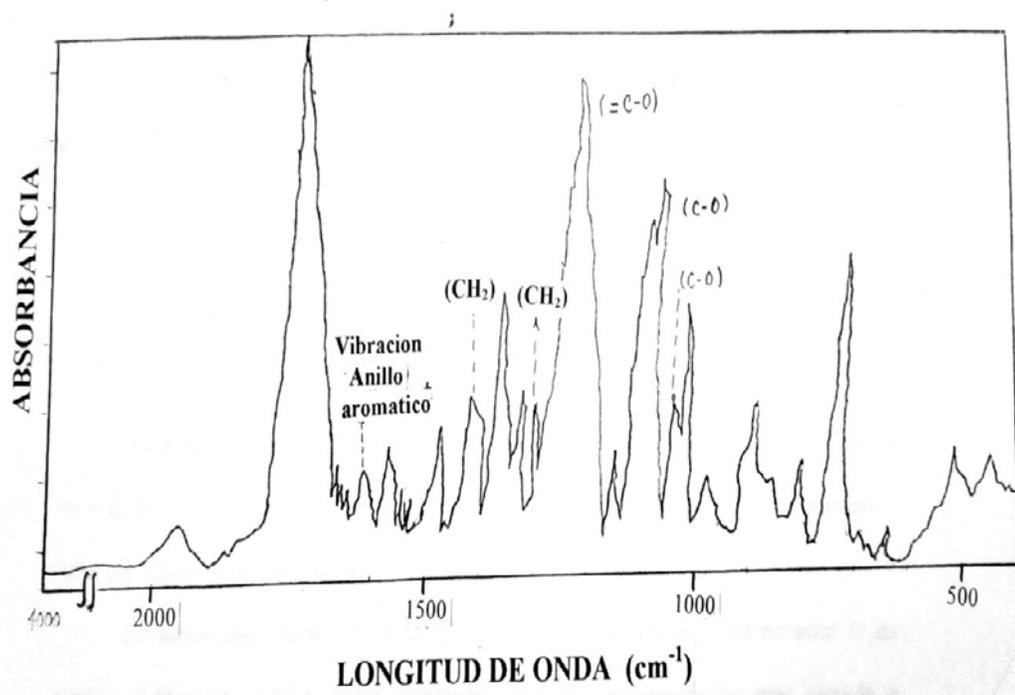


Figura 3. Espectro de infrarrojo para PET extruido a 275°C

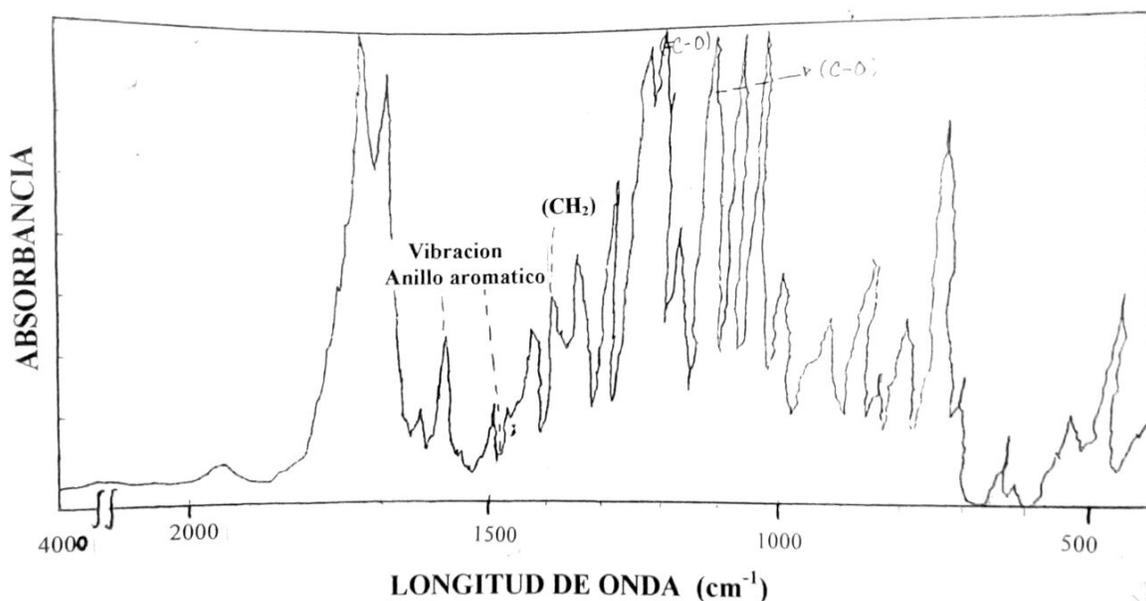


Figura 3.6. Espectro de infrarrojo para PEN extruido a 275°C

En la literatura se reporta que los grupos terminales hidroxilo, OH, aparecen en una longitud de onda de 3550 cm^{-1} , mientras que los grupos carboxilo, COOH, se localizan aproximadamente a 3280 cm^{-1} . Estos valores aplican para los dos polímeros.³⁷

En ambos casos puede notarse la ausencia de grupos funcionales a los extremos de las cadenas poliméricas, o bien, puede considerarse que su concentración es muy pequeña e imperceptible y que por lo tanto su peso molecular promedio número es alto.

Como consecuencia de la escasa información proporcionada por la técnica de IR, y al no haberse encontrado evidencia de la presencia de grupos funcionales terminales, hubo que recurrir a otra técnica de análisis, espectroscopia de resonancia magnética nuclear, que es una herramienta todavía más poderosa para el análisis de la microestructura y que posee la ventaja de ser al mismo tiempo un método de determinación cuantitativa rápida.

Los espectros de resonancia magnética para este par de poliésteres se han reportado en diversas publicaciones científicas,⁴⁰⁻⁴² en las que la asignación de resonancia para los protones de los grupos aromáticos se localiza aproximadamente a 8.2 ppm para PET y a 8.2 y 8.6 ppm para

PEN, mientras que la asignación para los protones alifáticos está situada de 4.7 a 4.9 ppm para ambos polímeros.

Las figuras 3.7 y 3.8 ilustran en la parte inferior los espectros experimentales de ^1H RMN a 300 MHz para PET y PEN, respectivamente, en una solución 70/30% en peso de cloroformo/ácido trifluoroacético y muestran las asignaciones para las resonancias, mientras que en la parte superior se presentan los espectros de ^{13}C RMN.

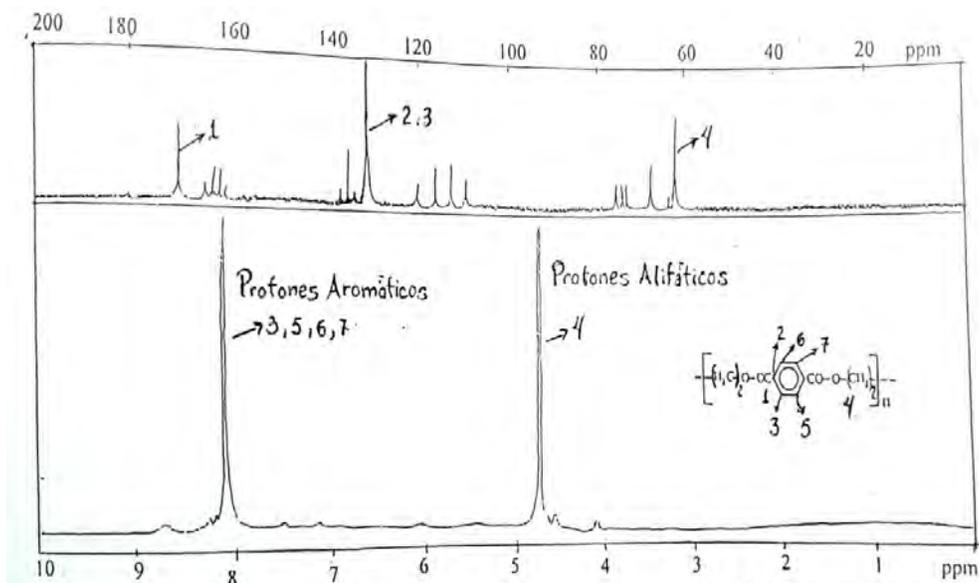


Figura 3.7. Espectros de resonancia magnética nuclear para PET disuelto en cloroformo/ac. trifluoroacético (70/30 p/p). La parte superior corresponde a ^{13}C y la inferior a ^1H

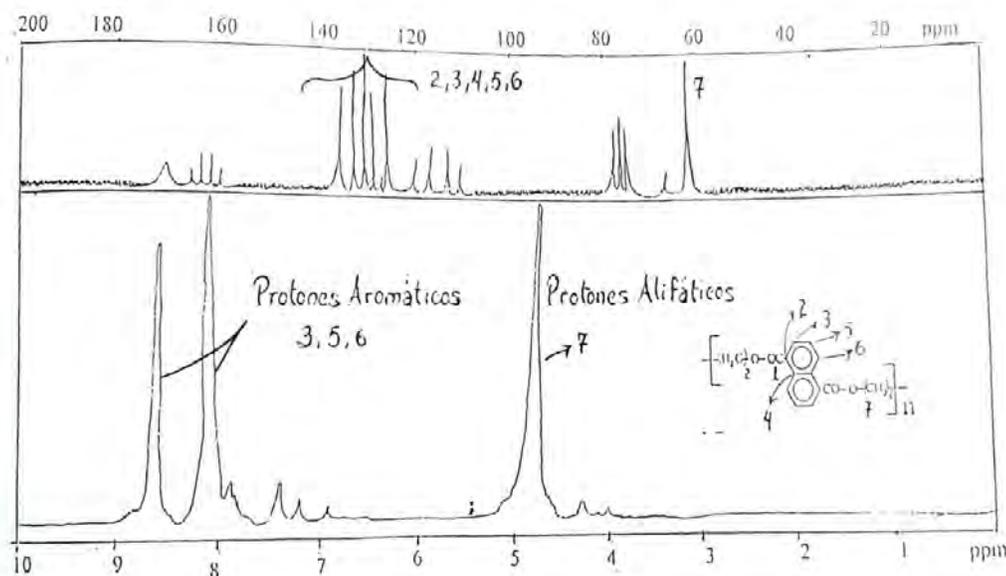


Figura 3.8. Espectros de resonancia magnética nuclear para PEN disuelto en cloroformo/a. Trifluoroacético (70/30 p/p). Parte superior ^{13}C y parte inferior ^1H

Las señales nítidas a 8.1 y 4.8 p.p.m. de la figura 3.7 corresponden a los protones de grupos tereftalato y a los protones de grupos etilénicos, respectivamente. La asignación de estas señales concuerda con las reportadas en diversas referencias bibliográficas.⁴⁰⁻⁴²

En este mismo espectro no se puede apreciar la presencia de grupos terminales del tipo OH, ya que de existir, necesariamente se detectaría una señal por debajo de 4 ppm⁴⁶ lo que en este caso no ocurre. De la misma manera si las señales que se detectan en concentraciones próximas a las de los protones aromáticos fueran las correspondientes a grupos carboxílicos terminales, la máxima concentración de los mismos no podría superar el 3%. Sin embargo, esto no puede ser ya que la asignación para grupos $-\text{COOH}-$, se localiza de 11.5 a 12.5 ppm.⁴⁶

Estas señales pueden deberse a la presencia de aditivos, estabilizadores, residuos pequeños de monómeros iniciales, etc., que se emplean durante el procesamiento de PET comercial.

Analizando la figura 3.8 se puede detectar a 8.1 y 8.7 p.p.m. los protones de la unidad de naftaleno, mientras que la señal para los protones alifáticos de las unidades etilénicas se ubica a 4.9 ppm, y tampoco aquí se logra detectar señales que refieran grupos OH ó $-\text{COOH}-$.

Los espectros de ^{13}C RMN localizados en la parte superior de las figuras muestran que los valores de las señales químicas son casi los mismos para los dos materiales. La señal de los carbonos cuaternarios aromáticos se ubica en el intervalo de 130-135 ppm, la señal del carbono del grupo éster se centra a 167 ppm y la relacionada con los carbonos de las unidades etilénicas se localiza a 64 ppm. Todos estos valores se encuentran dentro del margen reportado en la literatura para los mismos compuestos.⁴³⁻⁴⁵ Cabe señalar que en estos espectros tampoco es posible observar señales para grupos funcionales terminales ya que de presentarse tendría que aparecer una señal en el intervalo de 175 a 185 ppm que corresponde a grupos carboxílicos terminales.⁴⁶

Puede concluirse que con esta técnica de análisis, en sus dos modalidades, resulta imposible detectar señales correspondientes a grupos funcionales terminales, por lo que se reafirma que el peso molecular de los poliésteres empleados es lo suficientemente alto como para tener “bajas concentraciones” de grupos en los extremos de las cadenas.

3.2. Preparación de las mezclas PET/PEN vía extrusión reactiva

Este trabajo está enfocado a la preparación de mezclas PET/PEN vía extrusión reactiva y para su obtención se empleó un extrusor de doble husillo.

La extrusión reactiva se caracteriza por ser un proceso de síntesis polimérica en el cual el extrusor se usa como reactor químico para la polimerización y modificación de polímeros.

Actualmente la aplicación de la tecnología de procesamiento reactivo, incluyendo claro está la extrusión reactiva, es requerida en la investigación y a nivel industrial para la producción de plásticos innovadores, particularmente plásticos de ingeniería.

El procesamiento reactivo presenta una serie de características que han logrado que su aplicación crezca en forma notable. Dichas características son, entre otras:

- ◆ Se trata de un proceso continuo adecuado para volúmenes de producción pequeños.
- ◆ Proceso que tiene la capacidad de controlar la morfología física y química, creando un nuevo polímero con rasgos distintos a los de sus componentes de origen.
- ◆ Y representa un bajo costo de inversión, además de la posibilidad de reducir el impacto ecológico producido por la acumulación de desechos plásticos ya que la preparación de mezclas poliméricas puede ser una ruta para el reciclado de materiales.

Uno de los principales inconvenientes cuando se están procesando los materiales es el determinar las condiciones óptimas de proceso. Fundamentalmente son dos las variables que hay que considerar como importantes: la temperatura y el tiempo de residencia. La primera está dada en función del material que se va a procesar y la segunda se define a través de las revoluciones por minuto, r.p.m., de los husillos del extrusor.

La obtención de un material homogéneo no es una tarea fácil. El poder lograrlo depende básicamente del perfil específico de temperatura a lo largo del equipo, de una presión fija de aire de enfriamiento y del control de las revoluciones del husillo para que se genere el gasto deseado a través de la boquilla.

Generalmente la literatura reporta los perfiles de temperatura para un gran grupo de polímeros y lo único que resta por hacer es variar las r.p.m. del equipo hasta alcanzar el punto en el que se obtengan las condiciones que permitan obtener las especificaciones del material.

Durante el mezclado de polímeros, el extrusor cuenta con una computadora cuyo software permite analizar el torque requerido por el equipo. Este concepto resulta de gran utilidad cuando se sospecha que los componentes tienen la posibilidad de experimentar reacciones de intercambio.

El comportamiento del torque está relacionado con la viscosidad de fundido de la mezcla. Si a las temperaturas usadas para el mezclado en fundido no ocurren reacciones de transesterificación, la viscosidad de la mezcla permanece constante, pero si las reacciones de transesterificación tienen lugar, la viscosidad de fundido de la mezcla se incrementa, principalmente como resultado de la estructura recién formada, y presenta un valor máximo.

En este proyecto se emplearon temperaturas de procesamiento en un intervalo de 265 a 305°C y una velocidad de giro para los husillos de 32 r.p.m.

La apariencia de los materiales obtenidos en la mayoría de las pruebas fue transparente, lo que de acuerdo con Stewart et al podría garantizar la miscibilidad del sistema, sin embargo, se pudo apreciar que retenían su transparencia solo hasta cierto punto ya que a medida que las muestras se iban enfriando, aparecían en ellas núcleos blancos ocasionados por la cristalización de los polímeros.

Para comparar el comportamiento del torque de las mezclas con el de los polímeros puros, estos fueron procesados de la misma forma que las mezclas. En esta sección se analiza el comportamiento de una mezcla PET/PEN (90/10) extruida a 305°C y 32 r.p.m., así como el de los polímeros puros procesados a las mismas condiciones. Para los polímeros puros no se observó un torque máximo, a partir de este resultado puede suponerse que la reacción de transesterificación no ocurre en los componentes individuales. Las variaciones del torque para la mezcla PET/PEN (90/10% en peso) con el tiempo de mezclado se muestran en la figura 3.9.

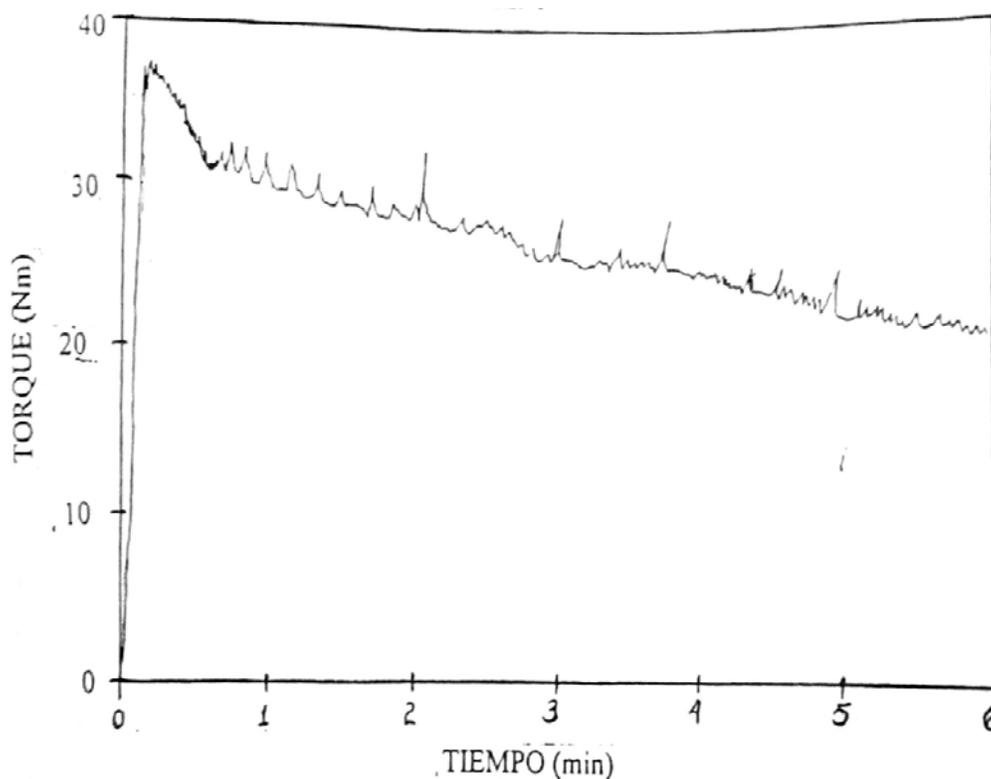


Figura 3.9. Variación del torque de la mezcla PET/PEN (90/10% en peso) con el tiempo de mezclado en un extrusor de doble husillo

En esta figura se puede observar un pequeño incremento del torque a los 3 min., y que posteriormente el torque decrece linealmente al aumentar el tiempo de mezclado. De este resultado puede considerarse que el pequeño incremento en el torque es consecuencia de la más alta viscosidad de fundido debido a los cambios en la estructura química. Este comportamiento del torque sugiere indirectamente que la reacción de transesterificación se desarrolla durante el procesamiento en fundido.

Para corroborar la existencia de una nueva estructura química se tuvieron que emplear, en este trabajo experimental, otras técnicas que ayudaran a obtener una evidencia más directa que la proporcionada por la variación del torque.

3.3. Análisis de miscibilidad de las mezclas PET/PEN

Las mezclas poliméricas basadas en los poliésteres de ingeniería, han cobrado actualmente una enorme importancia desde un punto de vista científico, así como también industrial. Dichas mezclas representan una de las mejores alternativas para el desarrollo de nuevos materiales poliméricos con características de rendimiento y procesabilidad balanceadas y que aportan grandes beneficios. Estos materiales se caracterizan por la extraordinaria combinación de propiedades fisicoquímicas.

Las propiedades de estas mezclas están relacionadas con su miscibilidad, la que para ciertos casos se ha reportado como una consecuencia directa de reacciones de intercambio entre los componentes del sistema (reacciones que en la sección anterior se ha propuesto que tienen lugar).

La visión general que se tiene, es que la mayoría de los pares de polímeros son inmiscibles como resultado de una baja entropía de mezclado asociada con las grandes estructuras moleculares de los polímeros, pero esta idea ha cambiado gradualmente, ya que la miscibilidad de polímeros puede mejorarse a través de algunos factores adicionales tales como interacciones específicas entre polímeros disímiles, condiciones de mezclado., etc.

Una mezcla miscible generalmente conserva la propiedad de transparencia, sin embargo, esta cualidad resulta ser una evidencia inadecuada para determinar la miscibilidad de un sistema polimérico, ya que con frecuencia cuando éste se somete a otras técnicas de análisis puede comprobarse la existencia de dos o más fases.

Otra propiedad importante que caracteriza a una mezcla polimérica como miscible, es la temperatura de transición vítrea, T_g , la que también, como ya se mencionó, es una variable de procesamiento importante. Los copolímeros al azar, así como también las mezclas poliméricas miscibles, se caracterizan por presentar una sola T_g que es dependiente de la composición.

Los métodos para determinar la T_g de un sistema son numerosos, destacándose los siguientes: Calorimetría Diferencial de Barrido, Dilatometría, Mediciones Dinámico-mecánicas,

Índice de refracción, Mediciones dieléctricas., etc.²⁶ De las técnicas mencionadas, la de mayor empleo por su fácil acceso e interpretación de resultados es la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), además de que resulta de gran utilidad en la detección de la miscibilidad entre polímeros cuyas T_g 's difieran en 20°C o más, como es el caso de PET y PEN cuya diferencia es de 50°C aproximadamente.

3.3.1. Análisis de miscibilidad del sistema PET/PEN 90/10% en peso por DSC

Para este proyecto se seleccionó la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC, llevando a cabo los análisis calorimétricos bajo las siguientes condiciones: velocidad de calentamiento 20°C/min, atmósfera de nitrógeno y un intervalo de temperatura de 50°C a 300°C.

La figura 3.10 muestra los termogramas de DSC obtenidos para las mezclas PET/PEN (90/10) después de haber sido extruídas a diferentes temperaturas. Los termogramas de los componentes iniciales y los de los mismos extruídos a 275°C también se muestran en ella.

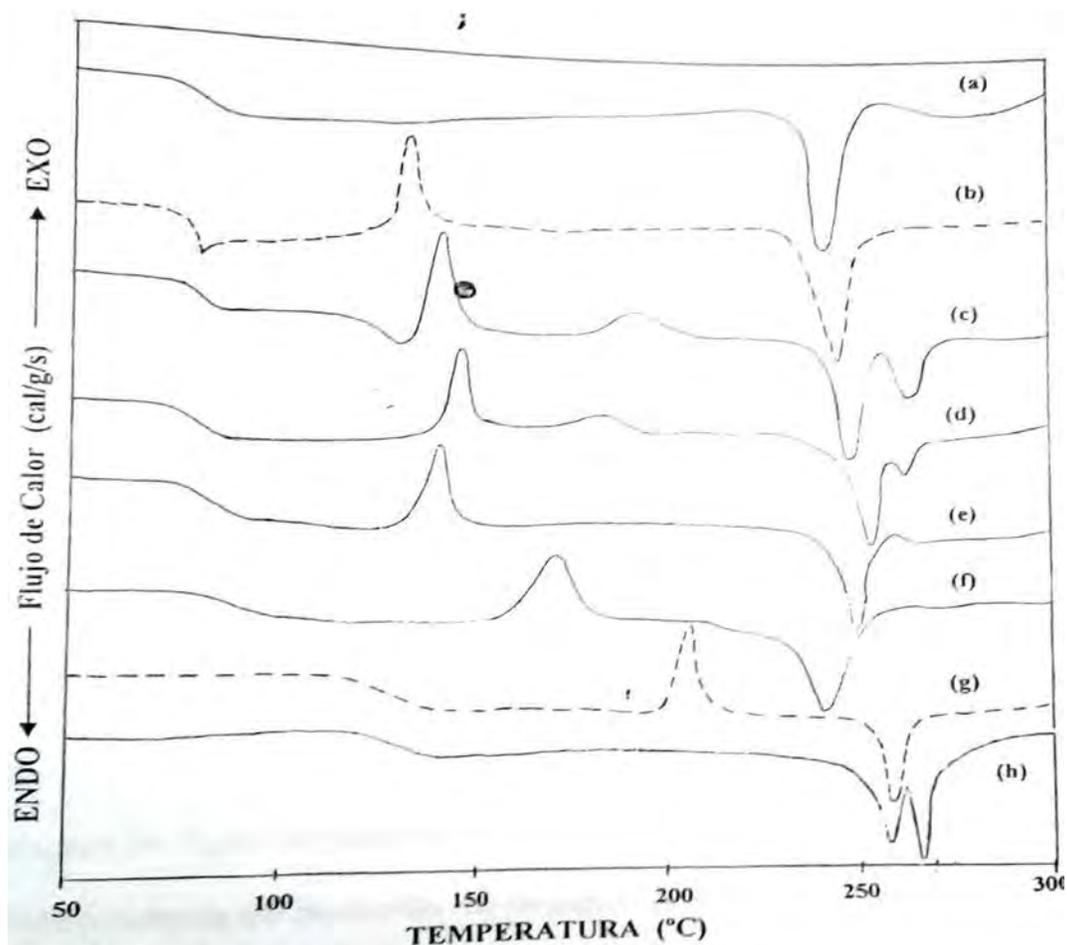


Figura 3.10. Termogramas de mezclas PET/PEN (90/10% en peso). (a) PET inicial, (b) PET extruído a 275°C, (c-f) mezclas poliméricas obtenidas por extrusión reactiva a 265, 275, 290 y 305 °C, respectivamente (tiempo de procesamiento constante), (g) PEN extruído a 275 °C y (h) PEN inicial

En esta figura se puede observar que las T_g 's para PET y PEN después de haber sido extruidos permanecen sin cambio, (curva b y g), con respecto a las de los materiales originales, (curvas a y h). Después del procesamiento aparecen exotermas de cristalización para ambos polímeros, ocasionadas por el rápido enfriamiento del fundido a la salida del extrusor lo que provoca que ambos adquieran una estructura amorfa dificultando la cristalización total de los materiales.³²

Con respecto a los barridos de DSC para las mezclas de PET/PEN (90/10% en peso), existe un ligero efecto sobre la T_g al incrementar la temperatura de procesamiento. En la curva (c) que corresponde a la mezcla extruida a 265°C se pueden apreciar dos T_g 's individuales que indican la formación de un sistema bifásico, se muestra claramente que bajo estas condiciones de procesamiento la mezcla es inmisible o parcialmente miscible, pero que a medida que la temperatura se incrementa aparece una nueva T_g intermedia a las de los componentes puros lo cual es evidencia de su miscibilidad.

La T_g varía de 77°C para una temperatura de 265°C, a 80°C para una temperatura de 305°C. El valor de esta nueva T_g está en acuerdo con la T_g predicha por la ecuación de Fox la cual describe adecuadamente la relación entre la composición y la temperatura de transición vítrea en una mezcla miscible o copolímero al azar. Dicha ecuación tiene la forma:

$$1/T_g = (w_a/T_{ga}) + (w_b/T_{gb})$$

donde w representa la fracción peso y los subíndices a y b se refieren a los componentes a y b en una mezcla polimérica.

Esto representa un ligero incremento en la T_g de las mezclas con respecto a la de PET puro (75°C) el cual es consecuencia del contenido tan pequeño de PEN en las mezclas.

Un efecto más importante e interesante de la temperatura de procesamiento se observa cuando se considera el comportamiento de cristalización-fusión de las mezclas. Como se observa en la figura 3.10 para las mezclas a 265°C y 275°C aparece una doble exoterma de cristalización

indicando que las mezclas son inmiscibles o parcialmente miscibles. Este comportamiento confirma que estas temperaturas no son suficientes para lograr la miscibilidad del sistema, pero que conforme se eleva la temperatura de procesamiento estas dobles señales de cristalización van desapareciendo, ello debido al mayor grado de perfección alcanzado por los cristales de la muestra.

El área individual de estas exotermas es mayor que la del polímero puro cristizable, sugiriendo con esto que la cristalización de PET en las mezclas se ve impedida debido a reacciones de intercambio entre los componentes. Por otro lado, las endotermas de fusión muestran un ligero incremento con respecto a la de PET puro, de 246°C a 250°C, a excepción de la mezcla extruida a 305°C que exhibe un punto de fusión de 240°C. La depresión de la temperatura de fusión, T_m , de un polímero cristalino en sus mezclas, es el resultado de una cinética morfológica y de defectos termodinámicos.³³

3.3.2 Análisis de miscibilidad del sistema PET/PEN 70/30% en peso por DSC

En la figura 3.11 se presentan las curvas de DSC para las mezclas PET/PEN (70/30% en peso) extruidas a diferentes temperaturas, en ella también se incluyen los termogramas de los componentes puros sin procesar y procesados a 275°C.

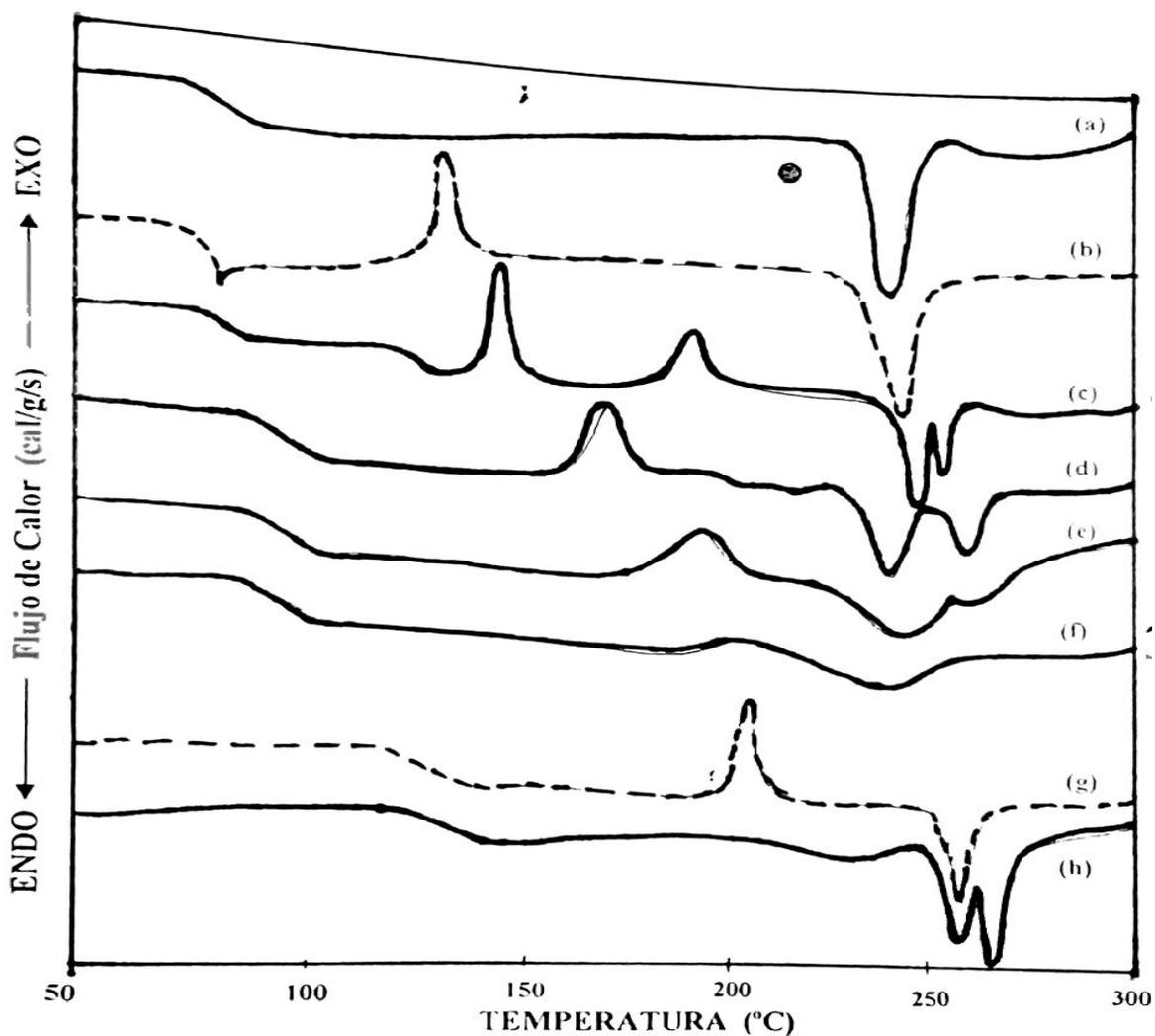


Figura 3.11. Termogramas de mezclas PET/PEN (70/30% en peso). (a) PET inicial, (b) PET extruido a 275°C, (c-f) mezclas poliméricas obtenidas por extrusión reactiva a 265, 275, 290 y 305 °C, respectivamente (tiempo de procesamiento constante), (g) PEN extruido a 275 °C y (h) PEN inicial

En la curva (c) se pueden detectar dos T_g 's cuyos valores se encuentran cercanos a los de los componentes puros, dos exotermas de cristalización y dos endotermas de fusión, este comportamiento es típico para un sistema inmiscible. En las siguientes curvas se observa que a medida que la temperatura de procesamiento se incrementa aparecen señales de cristalización y fusión individuales a excepción de la curva (f) que representa a la mezcla extruida a 305°C y en la que no aparecen exotermas de cristalización ni endotermas de fusión, lo que indica que el PET no es capaz de cristalizar durante el barrido calorimétrico.

Este fenómeno puede atribuirse a la destrucción de la periodicidad de la cadena como consecuencia de la transesterificación.⁴⁹

3.3.3 Análisis de miscibilidad del sistema PET/PEN 50/50% en peso por DSC

En la figura 3.12. se muestran los termogramas para las mezclas PET/PEN (50/50% en peso).

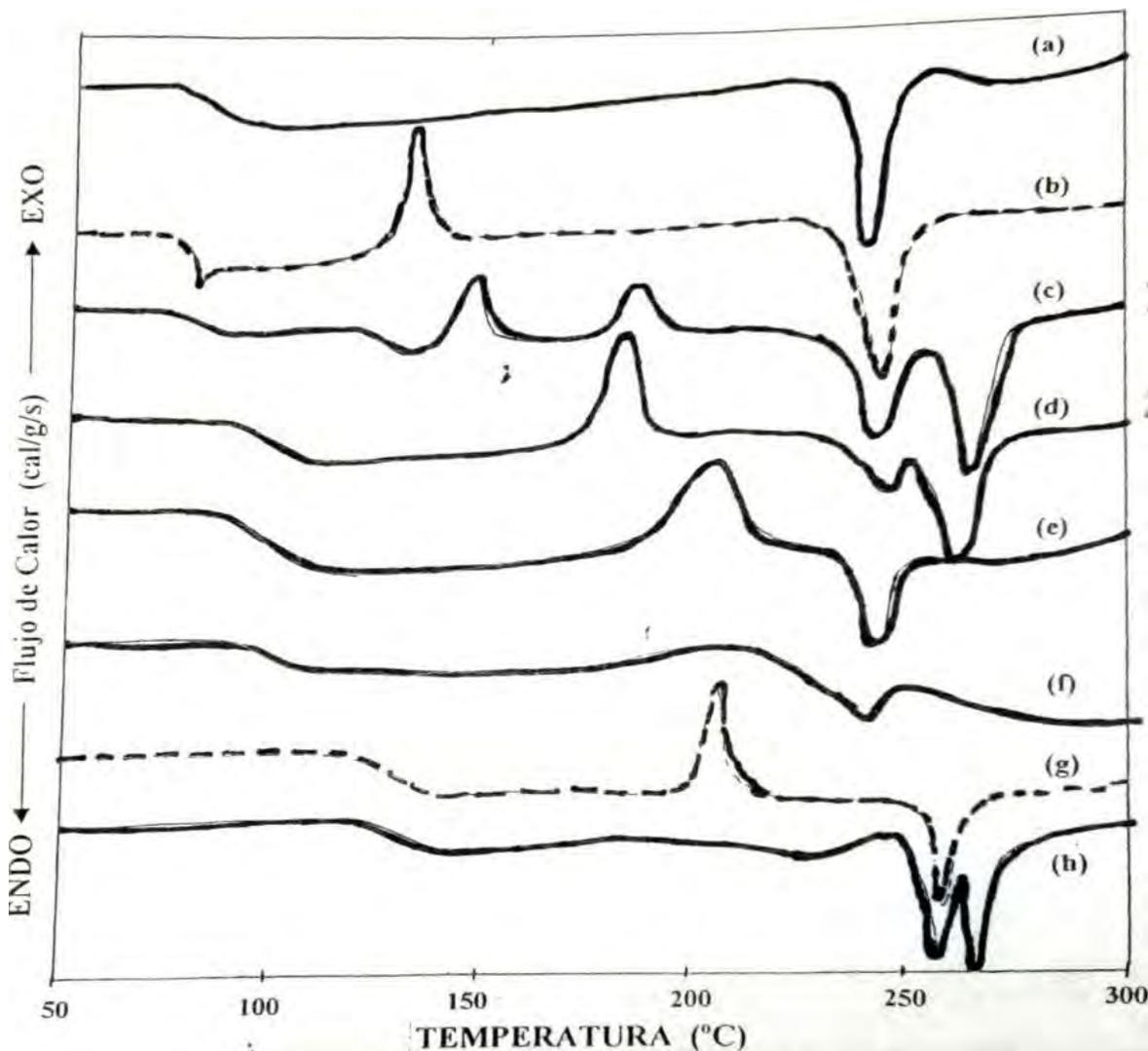


Figura 3.12. Termogramas de mezclas PET/PEN (50/50% en peso). (a) PET inicial, (b) PET extruido a 275°C, (c-f) mezclas poliméricas obtenidas por extrusión reactiva a 265, 275, 290 y 305 °C, respectivamente (tiempo de procesamiento constante), (g) PEN extruido a 275 °C y (h) PEN inicial

Para una temperatura de 265°C se presentan dos T_g 's, dos exotermas de cristalización, así como también dos endotermas de fusión, pero al incrementar la temperatura de procesamiento se

puede observar la desaparición de señales múltiples. El valor máximo de cada señal corresponde al componente contenido en mayor proporción en la mezcla.

Puede verse que la T_m de cada componente disminuye cuando se incrementa el contenido del otro.

De acuerdo con el criterio de T_g individual, las mezclas pueden ser consideradas como miscibles, ya que a partir de 275°C exhiben una sola T_g intermedia a la de los componentes individuales.

En la tabla 3.3. están dadas las temperaturas de transición vítrea, las temperaturas de cristalización y las temperaturas de fusión de todas las mezclas analizadas en este proyecto.

Tabla 3.3. Resultados del análisis térmico de mezclas PET/PEN obtenidos por DSC

MEZCLA PET/PEN (%)	TEMPERATURA DE PROCESAMIENTO (°C)	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
100/0	275	75	133	246
90/10	265	77 y 124	143 y 192	246 y 263
	275	80	145	250 y 268
	290	80	142	249
	305	80	173	240
70/30	265	78 y 117	148 y 178	246 y 263
	275	88	172	244 y 263
	290			
	305	**	**	**
50/50	265	80	147 y 186	245 y 265
	275	94	184	264
	290	94	200	237
	305	93	**	235
0/100	275	120	204	268

En la figura 3.13. se representan las relaciones entre la composición y las T_g 's de las mezclas PET/PEN. En ella se comparan los datos obtenidos experimentalmente con los predichos mediante la ecuación de Fox.

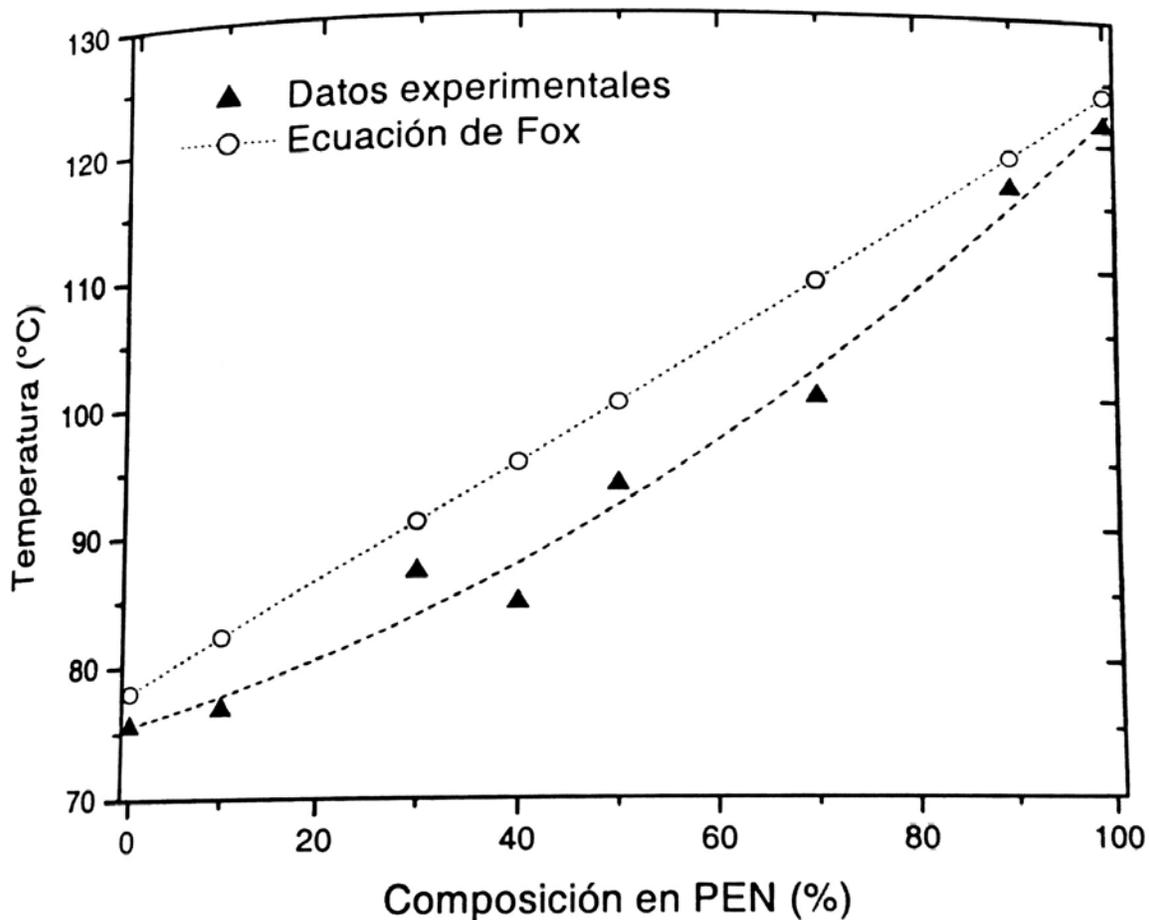


Figura 3.13. Comparación de T_g 's experimentales con T_g 's teóricas predichas a partir de la ecuación de Fox

En esta gráfica puede distinguirse que la adición de PEN a las mezclas produce un aumento en las T_g 's.

Los resultados de miscibilidad, hasta aquí analizados, permiten plantear las siguientes conclusiones:

- Existe la posibilidad de que la modificación de la homogeneidad y el comportamiento térmico de las mezclas sea consecuencia de las reacciones de intercambio o transesterificación que se producen en el estado fundido.
- En la etapa temprana de transesterificación, aparecen dos transiciones vítreas, las cuales se aproximan mutuamente con el incremento de la temperatura de procesamiento.
- La diferencia en la composición de las dos fases coexistentes disminuye a medida que la transesterificación procede.
- Dichas reacciones conducen a la formación de un copolímero que induce la miscibilidad en las mezclas PET/PEN.

3.4. Efecto de las reacciones de intercambio sobre la miscibilidad en las mezclas PET/PEN

Además de las técnicas más comunes, como es el caso de la Microscopía Electrónica y la Calorimetría Diferencial de Barrido, empleadas para determinar la miscibilidad de una mezcla polimérica, se utiliza actualmente una gran variedad de técnicas experimentales entre las que se incluyen: la Dispersión de luz, la Difracción de rayos x, la Espectroscopia de Infrarrojo y la de Resonancia Magnética Nuclear, las cuales proporcionan una idea más clara de la morfología de la mezcla.^{16, 26}

Las mezclas preparadas en este proyecto fueron analizadas por la técnica de Espectroscopia de Infrarrojo, pero debido a que no proporcionó ningún dato relevante que indicara la existencia de interacciones en este sistema de poliésteres, se recurrió a la espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protones (¹H RMN).

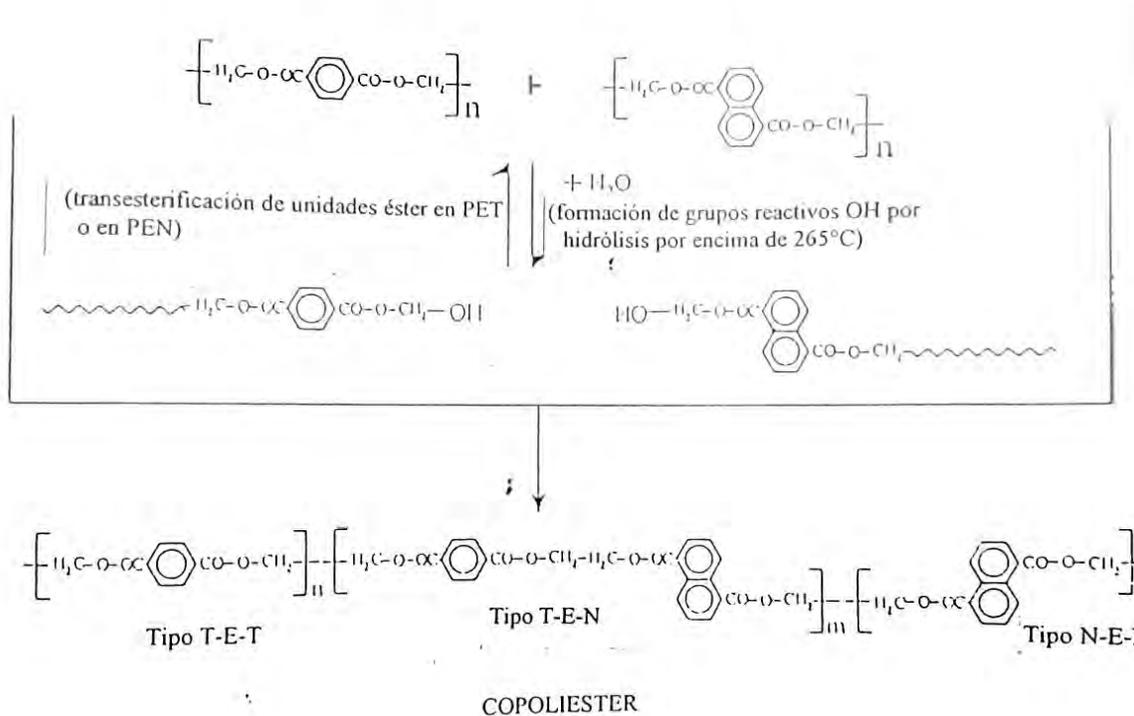
Esta técnica es una herramienta todavía más poderosa para el análisis de la microestructura de polímeros, así como también de gran utilidad para detectar la miscibilidad y los cambios químicos dentro de los pares de poliésteres.^{37, 38}

En la sección anterior se propuso la idea de que la miscibilidad de las mezclas puede verse influenciada por las reacciones de intercambio o de transesterificación.

Todas las muestras de las mezclas extruidas se sometieron a un análisis de ¹H RMN el cual confirmó la evidencia directa de la transesterificación que ocurre en las mezclas PET/PEN en el estado fundido, además de demostrar que la miscibilidad de PET y PEN está basada en la formación de un copolímero.

El grado de intercambio de las mezclas se determinó usando la región del espectro de resonancia correspondiente a las unidades etileno. En base a sus estructuras químicas cada uno de los polímeros exhibe un pico de resonancia en solución asociado con los protones etilénicos.

Las reacciones químicas que probablemente ocurren durante la extrusión reactiva de PET y PEN se representan en el esquema siguiente.



Se supone que la primer etapa de este complicado proceso puede incluir una hidrólisis reversible de ambos polímeros produciendo grupos reactivos OH en los extremos de cualquiera de las macrocadenas de PET o PEN. Estos grupos podrían participar en la reacción de transesterificación con ambos enlaces éster N-E-N y T-E-T dando como resultado la formación de estructuras heterogéneas N-E-T. Esto conduce también a la formación de un copoliéster en bloque o al azar que puede servir como compatibilizador de las mezclas PET/PEN.

3.4.1 Análisis de la reacción de transesterificación en el sistema PET/PEN 90/10% en peso por resonancia magnética nuclear

La figura 3.14 muestra el espectro de ^1H RMN en el rango de 4.7 a 5 ppm para las muestras de la mezcla 90/10 % en peso (92/8 % mol) extruidas en un rango de temperatura de 265, 275, 290 y 305°C durante un tiempo de procesamiento constante.

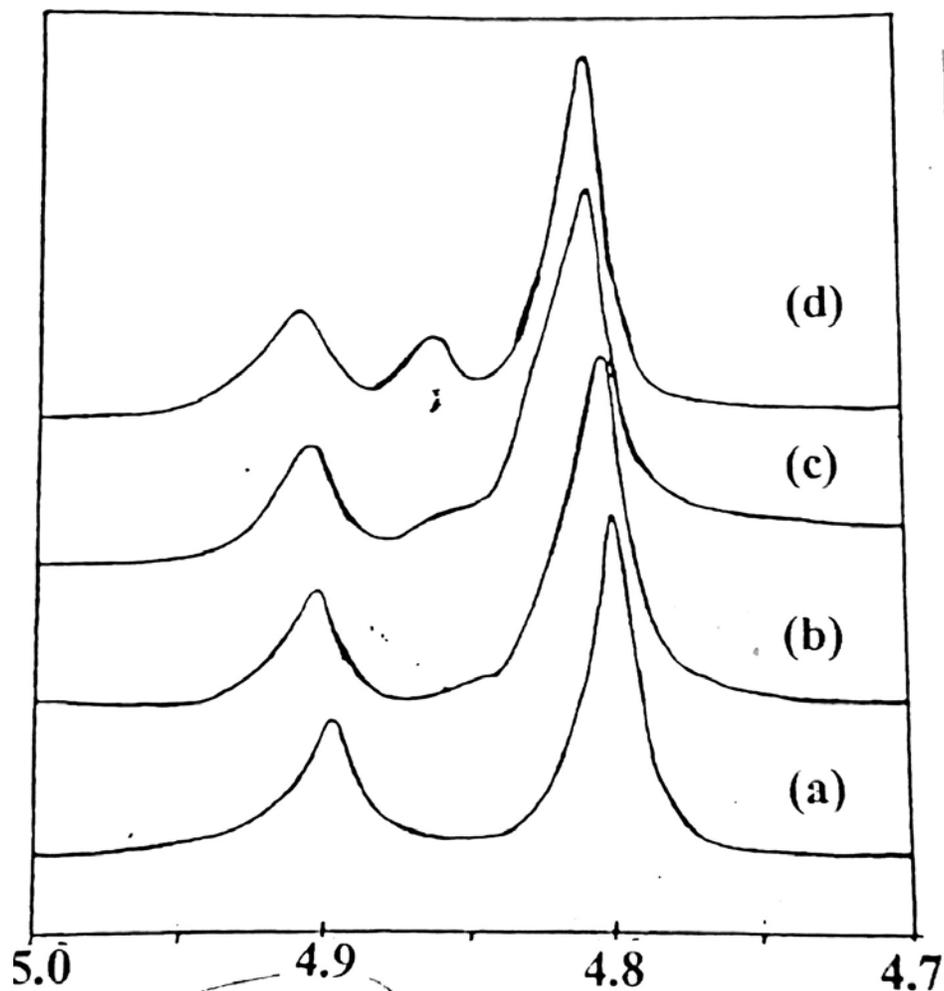


Figura 3.14. Espectros de ^1H RMN para la mezcla 90/10 % en peso (92/8 % mol) extruida a 265, 275, 290 y 305°C respectivamente. (Curvas a-d.)

En ella puede verse que, para una temperatura de 265°C, solamente están presentes los dos picos asociados con los homopolímeros. La intensidad del pico de protones alifáticos

correspondientes a PET se localiza en 4.81 ppm, mientras que para PEN ésta aparece en 4.91 ppm aproximadamente.

Este comportamiento sugiere la presencia de un mezclado mecánico que conlleva a una mezcla física e inmiscible, ya que esta temperatura resulta insuficiente para producir reacciones de intercambio. Sin embargo, puede notarse que el nivel de transesterificación se incrementa en función de la temperatura, ya que para las temperaturas de 275 y 290°C se origina una nueva señal que corrobora la existencia de dicho intercambio. Este nuevo pico aparece a 4.86 ppm, pero en ambos casos se puede percibir que la señal es muy débil, mientras que para la muestra extruida a 305°C esta señal se vuelve más clara y con una mayor definición.

Si este resultado se contrasta con los resultados de los termogramas de DSC para las mismas muestras, esto parece tener explicación, ya que a pesar de que ambas muestras registran una sola T_g intermedia a la de los homopolímeros, en los termogramas se pueden apreciar señales dobles de cristalización y fusión que pueden caracterizar a las mezclas como bifásicas o bien mezclas parcialmente miscibles en las que predominan regiones homogéneas.

3.4.2 Análisis de la reacción de transesterificación en el sistema PET/PEN 70/30% en peso por Resonancia Magnética Nuclear

En la figura 3.15 se representan los espectros de resonancia para las muestras de la mezcla 70/30 % en peso (75/25 % mol) extruidas en el mismo rango de temperatura que la mezcla anterior.

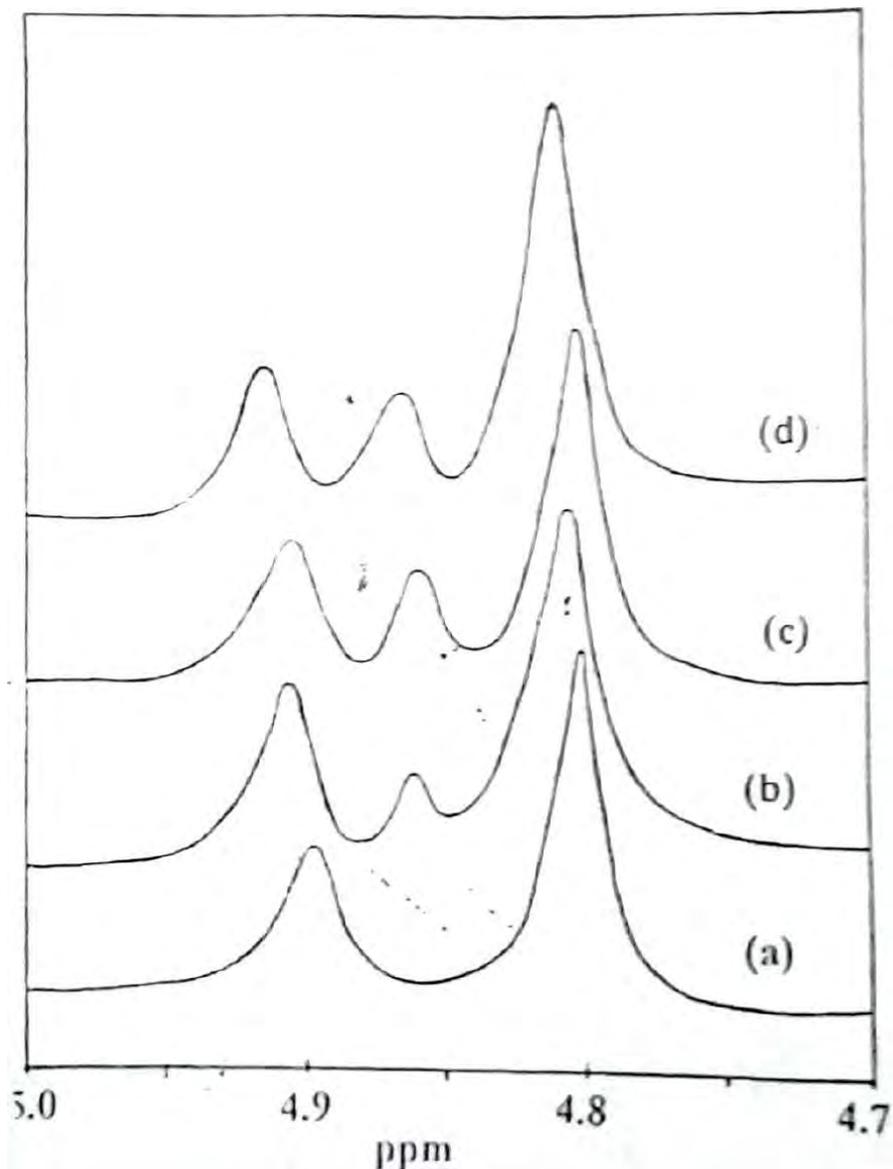


Figura 3.15. Espectros de ¹H RMN para la mezcla 70/30 % en peso.

De nueva cuenta para una temperatura de 265°C sólo es posible identificar las señales de protones alifáticos para PET y PEN, lo que concuerda satisfactoriamente con el análisis térmico ya que como

se mencionó anteriormente, este sistema polimérico es inmiscible bajo estas condiciones de procesamiento.

El nivel de transesterificación se incrementa al tiempo en que la temperatura de procesamiento también se eleva, por ello es posible observar una tercer señal intermedia a las de PET y PEN y que corresponde al copolímero. La intensidad del pico de resonancia es muy similar, aunque mayor, a la que se presenta en las mezclas 90/10 (4.86 ppm).

3.4.3 Análisis de la reacción de transesterificación en el sistema PET/PEN 50/50% por Resonancia Magnética Nuclear

Por otra parte en la figura 3.16 se muestran los espectros para las muestras de la mezcla 50/50 % en peso (60/40 % mol) una vez más se observan sólo las señales de los protones para PET y PEN lo que comprueba la separación de fases en el sistema polimérico a una temperatura de 265°C.

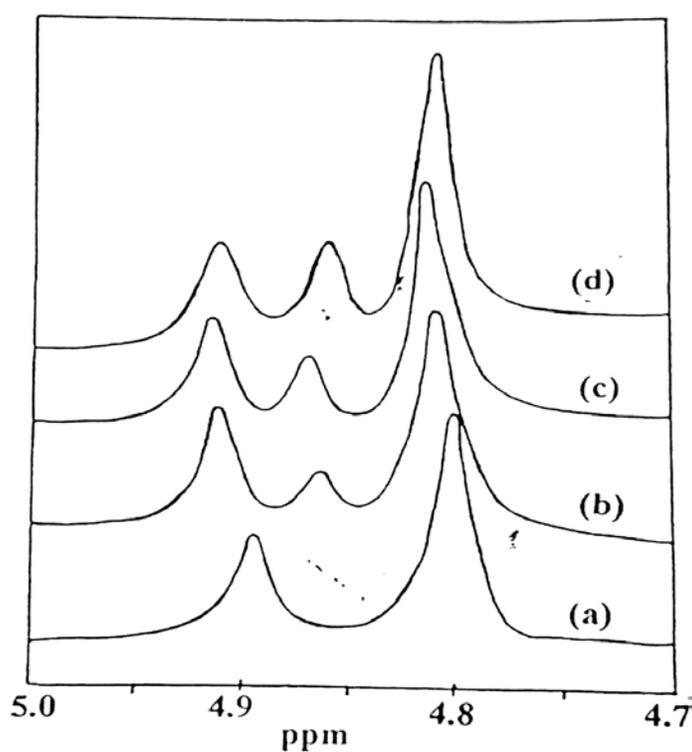


Figura 3.16. Espectros de ^1H RMN para la mezcla 50/50 % en peso.

Esta temperatura no es suficiente para que tenga lugar la reacción de hidrólisis que ayude a la formación de grupos terminales que propicien la transesterificación.

En el caso de una temperatura de 275°C puede efectuarse una reacción de este tipo que inducirá a la formación de grupos OH reaccionantes. Este fenómeno es función de la humedad, pero principalmente lo es de la temperatura de procesamiento. Si bien, estos grupos funcionales permiten obtener un máximo grado de transesterificación, también pueden afectar al sistema ya que pueden

provocar ataques reactivos a los centros activos de cada uno de los homopolímeros TET o NEN impidiendo de esta forma la completa homogeneidad del sistema.

La estructura del copolímero PET/PEN fue analizada a partir de las señales de resonancia, las cuales como se mencionó representan tres tipos de unidades etileno, estas son: TET = unidad etileno entre dos grupos tereftalato, NEN = unidad etileno entre dos grupos naftalato, y TEN = unidad etileno entre un grupo tereftalato y un grupo naftalato.

La fracción del contenido de la secuencia hetero (f_{TEN}) se determinó a partir de:

$$f_{TEN} = I_{TEN}/I_{TET} + I_{TEN} + I_{NEN}$$

de esta expresión tenemos que I_{TET} , I_{TEN} , e I_{NEN} son las intensidades integradas de los picos de resonancia a 4.81, 4.86, y 4.91 ppm respectivamente. La secuencia hetero también indica el grado de transesterificación alcanzado.

Al investigar la macrocadena del copolímero de un extremo a otro, se tiene la probabilidad de encontrar una unidad tereftalato seguida a una unidad naftalato. Este valor se obtiene con la fórmula:

$$P_{NT} = (I_{TEN} / 2) / ((I_{TEN}/2) + I_{NEN})$$

De manera similar es posible calcular la probabilidad de encontrar una unidad naftalato enseguida de una unidad tereftalato, esto se consigue a través de la fórmula:

$$P_{TN} = (I_{TEN} / 2) / ((I_{TEN}/2) + I_{TET})$$

La longitud de la secuencia número promedio del segmento de PET (L_{nPET}) y la del segmento de PEN pueden calcularse a partir de:

$$L_{nPET} = 1/P_{NT} \quad \text{y} \quad L_{nPEN} = 1/P_{TN}$$

Y finalmente el grado al azar del copolímero formado que se representa con la letra B y se define como:

$$B = P_{NT} + P_{TN}$$

En el caso de tener un copolímero al azar, $B = 1$, para un copolímero alterno, $B = 2$ y para los copolímeros en bloque o mezcla física, B está cercano a cero.

En la tabla 3.4 se reportan los cálculos del porcentaje de transesterificación alcanzado en las mezclas estudiadas, así como el grado al azar del copolímero que se formó.

Tabla 3.4. Nivel de transesterificación alcanzado por las mezclas PET/PEN obtenidas vía extrusión reactiva.

Muestra PET/PEN (% en peso)	Temperatura de procesamiento (°C)	% de Transesterificación (f_{TEN})	Grado al azar (B)
90/10	265	0	0.32
	275	No se percibe	
	290	No se percibe	
	305	12	
70/30	265	0	0
	275	8	0.18
	290	11	0.24
	305	14	0.30
50/50	265	0	0
	275	7	0.14
	290	14	0.28
	305	18	0.35

El grado al azar está influenciado significativamente por la temperatura de procesamiento y de modo insignificante por la composición de la mezcla, lo que sugiere que la transesterificación tiene lugar sin preferencia entre PET y PEN. Y a una misma composición pero a diferentes temperaturas si se produce un aumento considerable en el grado al azar.

CONCLUSIONES

Una vez concluido el trabajo experimental y con base en los objetivos propuestos en el desarrollo del mismo, pudo demostrarse que la mezcla polimérica procesada por extrusión reactiva presenta reacciones de transesterificación entre los componentes cuando se encuentran en estado fundido, lo cual pudo corroborarse a través de la técnica de ^1H RMN.

A partir de las señales de protones en el espectro de resonancia se pueden determinar tres tipos de secuencias de diadas de las mezclas reaccionantes.

Las longitudes secuencia número promedio y el grado al azar se determinaron a partir de las áreas de los picos de las tres secuencias de diadas.

Las reacciones de intercambio conducen a la formación de un copolímero que induce la miscibilidad en las mezclas PET/PEN.

El comportamiento en la fusión indica que una reacción de intercambio entre PET y PEN ocurre con mayor rapidez a composición miscible, comparada con la parcialmente miscible.

El efecto de la composición de las mezclas sobre sus propiedades térmicas permite observar que el mezclado de PET y PEN tienen un efecto sinérgico sobre la temperatura de transición vítrea.

La adición de PEN a la matriz de PET conduce al incremento de la T_g debido al efecto inmovilizante de los cristales en la cadena molecular, esto es se presenta una reducción de la cristalización.

La cristalización de PEN se facilita al adicionar PET, mientras que el PEN impide la cristalización de PET.

En una etapa temprana de la transesterificación, aparecen dos transiciones vítreas, las cuales se aproximan mutuamente con el incremento de la temperatura de procesamiento. Esto indica que la diferencia de composición en las dos fases coexistentes disminuye a medida que la transesterificación procede.

De lo anterior puede decirse que la compatibilidad puede mejorarse incrementando la temperatura de procesamiento.

La ausencia de una segunda transición en los termogramas de DSC puede deberse a una composición similar equitativa de las dos fases como consecuencia de una miscibilidad parcial alta.

También puede deberse a la detección de la transición única de una matriz menos homogénea.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Billmeyer, F. W. **Textbook of Polymer Science**; 2nd ed., Wiley Interscience, New York, 1962.
2. **Estadísticas de la Industria del Plástico 2013**. Instituto Mexicano del Plástico Industrial (impi).
3. **Handbook of Polymer Synthesis**. Part A. Edited by Hans R. Kicheldorf, USA, 1992.
4. Shell Chemical Company. **"High Performance PEN & Naphthalate Based Packaging Resins"** by Dr. Doug Callander and Ed Sisson, Florida, April 1994.
5. **Polyethylene Terephthalates (PET)**. Guide to Engineering Plastics Families: Thermoplastic Resins, Paul G. Galanty and John J. Richardson.
6. Po', R., Occhiello, E., **Polymers for Advanced Technologies**, 7, (1996), 365-373. Review Article.
7. Reisch, M. S., **Chemical Engineering & News**, May 13, 2010, 11-16.
8. Ulcer, y., and Cakmak, M., **Polymer**, 35 (26), 1994, 5651-5671.
9. Buchner, S., Wiswe, D., and Zachmann, H. G., **Polymer**, 30, March 1989, 480-488.
10. Cakmak, M., Wang, Y. D., and Simhambhatla, M., **Polymer Engineering and Science**, Vol. 30, No. 12, June 1990.
11. **Plastics Engineering**, May '97, 77-79.
12. **The Polymeric Materials Encyclopedia**, 1996.
13. Abis, L., Floridi, G., Po', R., **Journal of Polymer Science: Part B. Polymer Physics**, Vol. 36, 1557-1566, (1988).

14. Avramova, N., **Polymer.**, 36 (4), 1995, 801-808.
15. Gabriele, M. C., **Modern Plastics International**, April 1997, 52-57.
16. Ureta, E., **POLIMEROS**. Estructura, Propiedades y Aplicaciones, Edit. Limusa, México, 1989.
17. Schneider, H. A., Di Marzio., E. A. **Polymer**, 33 (16), 1992, 3453-3461.
18. Nitschke, C. C., **Moder Plastics**, Mid-October 1991, 45-48.
19. **Making Polyester**. Department of Polymer Science University of Southern Mississippi, 1995-1996.
20. **Seymour, R.**, Carraher, C. E. Jr., **Introducción a la Química de los Polímeros**. Edit.Reverté, 1995, España.
21. Rosato, D., **Handbook of Plastics Processing**.
22. Myers, J., **Modern Plastics**, December 1993, 42-46.
23. **PEN Properties**. Amoco Chemical.
24. **Tecnología del Plástico**, Septiembre 1996, 14-18.
25. Pilati, f., Toselli, M., et al., **Polymer**, Vol. 38, No. 17, pp 4469-4476, 1997.
26. Turi, E. A., **Thermal Characterization of Polymeric Materials**, 2nd. Edition, Volume 1, Academic Press, pp 92-97, 237-251. USA 1981.
27. Bicerana, J. **Prediction of Polymer Properties**, USA, 1993.
28. Wang, S., Shen, D., Qian, R. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 60, 1385-1389, 1996.
29. Hatakeyama and Quinn. **Thermal Analysis Fundamentals and Application to Polymer Science**. 2nd. Edition, USA 1999.
30. William, D., Callister, Jr. **Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales**. Editorial Reverté, S. A., España 1996, Vol. 1 y 2.

31. Rodríguez, C., J. C., et al. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 62, pp 1953-1964, 1996.
32. Miller, A. J., et al. **Polymer Engineering and Science**, Vol. 27, No. 11, June 1987, pp 796-803.
33. Bourland, L. **Plastics Engineering**, July '87, pp 39-41.
34. Khanna, Y. P. **Polymer Engineering and Science**, December 1990, Vol. 30, No. 24, pp 1615-1619.
35. ASTM D 4603-91 “**Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of PET**”.
36. Pilati, F., et al. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 30, 1267-1275 (1985).
37. Zhang, H., et al. **Polymer**, Vol. 37, No. 7, pp 1079-1085, 1996.
38. Garmon, R. G., “**In Polymer Molecular Weights**” Part I (Ed. P., E. Slade Jr.) Marcel Dekker, New York, 1975, ch. 1.
39. Ouchi, I., Hassoi, M., and Shimotsuma. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 21, 3445-3456 (1977).
40. Ma, D., et al. **Polymer**, Vol. 31, May 1990, 917-923.
41. Stewart, M. E., et al. **Polymer**, Vol. 34, No. 19, pp. 4060-4067, 1993.
42. Lee, S. C., et al. **Polymer**, Vol. 38, No. 19, pp. 4831-4835, 1997.
43. Jacques, B., et al. **Polymer Science Part A : Polymer Chemistry**, Vol. 34, 1189-1194, 1996.
44. Wei, K., et al. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 59, 787-796, 1996.
45. Zachmann, H. G., et al. **Polymer**, Vol. 34, No.12, 2503-2507, 1993.

46. Bovey, F. **Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy**. Second Edition
Academic Press Inc. AT & T.
47. Cheung, P.S., et al. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 24, 1809-1830,
1979.
48. Lu, T., et al. **Journal of Polymer Science Part A: Polym. Chem.** Vol. 33,
2841-2850, 1995.