



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



CARACTERIZACION TERMICA POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL
DE BARRIDO DE DOS POLIMEROS UTILIZADOS EN LA
FABRICACION DE "BLISTER PACK" DE USO FARMACEUTICO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
QUIMICO FARMACEUTICO BIOLOGO
P R E S E N T A
MARIO BOBADILLA GUTIERREZ

DIRECTORES: D.E.S.S. RODOLFO CRUZ RODRIGUEZ
DR. FAUSTINO MIJANGOS SANTIAGO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX

1993

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

CONTENIDO

i

RESUMEN	iv
INTRODUCCION	1
CAPITULO 1. Características del PET y del PVC.....	5
CAPITULO 2. "Blister pack" y termoformado.....	10
CAPITULO 3. Caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido.....	18
CAPITULO 4. Materiales y procedimientos.....	25
CAPITULO 5. Resultados y discusión.....	29
CONCLUSIONES.	47
BIBLIOGRAFIA.	49
APENDICE.	52

LISTA DE TABLAS:

- 1.- Propiedades de lámina de PET y de lámina de PVC
- 2.- Resultados obtenidos para la transición vítrea en el primer barrido de temperatura en calentamiento de polietilén tereftalato.
- 3.- Resultados obtenidos para la recristalización en el primer barrido de temperatura en calentamiento de polietilén tereftalato.
- 4.- Resultados obtenidos para la fusión en el primer barrido de temperatura en calentamiento de polietilén tereftalato.
- 5.- Resultados obtenidos para la transición vítrea en el segundo barrido de temperatura en calentamiento de polietilén tereftalato.
- 6.- Resultados obtenidos para la recristalización en el segundo barrido de temperatura en calentamiento de polietilén tereftalato.
- 7.- Resultados obtenidos para la fusión en el segundo barrido de temperatura en calentamiento de polietilén tereftalato.
- 8.- Resultados obtenidos para la cristalización en el barrido de temperatura en enfriamiento de polietilén tereftalato.
- 9.- Resultados obtenidos para la transición vítrea en el primer barrido de temperatura en calentamiento de polícloruro de vinilo.

LISTA DE FIGURAS:

- 1.- Diseño típico de un "Blister pack".
- 2.- Termoformado hembra.
- 3.- Termoformado macho.
- 4.- Esquema de un calorímetro diferencial de barrido.
- 5.- Transiciones típicas en un polímero semicristalino.
- 6.- Dimensiones del "Blister pack".
- 7.- Termogramas del primer barrido de temperaturas en calentamiento de Polietilén tereftalato.
- 8.- Termogramas del segundo barrido de temperaturas en calentamiento de Polietilén tereftalato.
- 9.- Termogramas del barrido de temperaturas en enfriamiento de Polietilén tereftalato.
- 10.- Termograma del barrido de temperaturas en calentamiento de Policloruro de vinilo.

RESUMEN

En éste trabajo se realizó la determinación de propiedades térmicas por la técnica de calorimetría diferencial de barrido de dos materiales utilizados en la fabricación de "Blister pack", que son polietilén tereftalato (PET) y policloruro de vinilo (PVC).

También se dá información sobre otras propiedades del PET y del PVC tomada de la literatura.

De la información presentada se concluye que el PET es un polímero semicristalino, que tiene una temperatura de transición vítrea alrededor de 73°C , una temperatura de fusión de 251°C y que posee propiedades mecánicas y de barrera adecuadas para la fabricación de "Blister pack".

Asímismo, se concluye que el PVC es un polímero amorfo que tiene una temperatura de transición vítrea alrededor de 74°C y sufre degradación térmica por arriba de 200°C , este material posee propiedades mecánicas y de barrera aunque distintas del PET, son apropiadas para fabricar "Blister pack".

INTRODUCCION

Desde la era primitiva,⁽¹⁸⁾ el envase surgió de la necesidad de tener un medio para proteger los productos de consumo de todos aquellos agentes externos que pudieran modificar sus propiedades, así el hombre logró realizar esto, fabricando recipientes de barro, sacos de piel, cuero, hojas, etc.

A partir de la revolución industrial, la manufactura de envases tuvo grandes avances, e incluso con el tiempo se ha transformado en una industria que fabrica todo tipo de envases y empaques para alimentos, bebidas, medicamentos, lubricantes, pinturas, etc. En 1940 empezó la introducción a la industria del empaque y envase una amplia variedad de materiales plásticos.

Hoy en día⁽¹⁰⁾ en el mercado de fármacos ha habido cambios, y los recipientes para ellos han sido el reflejo de dichos cambios. Para productos o suministros estériles que se usan en quirófanos ó incluso más sencillos usados en casa, han aparecido materiales plásticos que ofrecen otras alternativas de uso.

Los plásticos más empleados son polipropileno, poliéster, policarbonatos, policloruro de vinilo, polietileno,⁽¹²⁾ así como otros termoplásticos.

El vidrio que también se usa para la fabricación de recipientes, se seguirá empleando debido a que las ampollitas, algunos tipos de jeringas y frascos se seguirán fabricando con este material debido a las características que presenta y que no pueden ser imitadas por ningún plástico, de tal forma que, si bien hay recipientes que no pueden ser modificados también han habido innovaciones en otros.

En los últimos años se ha hecho popular en Europa el uso del "Blister pack" para envasar fármacos desplazando a los sobres o tiras de celofán,⁽¹³⁾ así también en México este recipiente es conocido con el mismo nombre, cuya traducción al español es "Empaque de ampolla o de burbuja", debido a la familiaridad con el concepto de

"Blister pack" y la aceptación que existe en nuestro lenguaje a pesar de que no es castellano, así se seguirá llamando en éste trabajo. De hecho es muy común que en nuestro país se le llame "Blister" simplemente, lo cual ha sido aceptado.

El material más empleado para fabricar "Blister pack" es el policloruro de vinilo (PVC), pero recientemente ha sido utilizado alternativamente el polietilén tereftalato (PET), sin que ésto signifique que un material desplazó al otro. La competencia entre éstos dos materiales para éste mismo propósito ha sido motivo de reservas por parte de quien tiene que elegir entre estos materiales.

Es pertinente aclarar que éstos polímeros son comunmente nombrados por su abreviación en inglés y es así como serán llamados en éste trabajo.

Se decidió realizar éste estudio con PVC y PET porque como ya se dijo, con éstos materiales se fabrica gran parte de ésta clase de recipientes para fármacos, lo que ha llevado a proponer que alguno de ellos es mejor que el otro porque como lámina se puede termoformar y fabricar el mismo producto.

El objetivo de este trabajo es realizar una caracterización mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido tanto de PET como de PVC, ya que ambos pueden ser usados para la fabricación del "Blister pack", y así conocer las propiedades térmicas de cada uno.

Este objetivo será alcanzado mediante las acciones siguientes:

En el capítulo 1 se describirán algunas propiedades del PET y del PVC, las cuales serán resumidas en una tabla comparativa.

El capítulo 2 tratará sobre los tipos de recipientes para fármacos, dentro de los cuales se encuentra el "Blister pack", se describirán de una forma muy general las características de éste, así como el método más común para su fabricación.

En el capítulo 3 se tratará acerca del método de caracterización calorimétrica de los polímeros mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido, ya que ésta ofrece la posibilidad de conocer el comportamiento térmico, así como el comportamiento de cristalización y de fusión de un polímero termoplástico. En éste mismo capítulo se describirá la técnica de calorimetría diferencial de barrido y que propiedades se pueden determinar con esta.

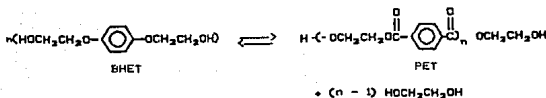
En el capítulo 4 se describirán los materiales empleados y se detallarán las técnicas utilizadas para la caracterización.

Finalmente en el capítulo 5 se presentarán los resultados y la discusión de ellos.

El uso de la información aquí expuesta parte de alguien interesado en ella, dependerá del producto que fabrique y las características que desea lograr.

CAPITULO 1

CARACTERISTICAS DEL PET Y DEL PVC

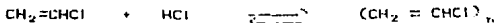


El proceso comercial para la fabricación de la lámina PET consiste generalmente de las siguientes etapas:⁽¹⁷⁾

- Extrusión del polímero fundido.
- Enfriamiento del polímero extruido.
- Proceso de estirado de la lámina.
- Estabilización dimensional de la lámina por calentamiento.

Entre las propiedades de la lámina PET⁽²⁾ destacan su excelente transparencia y brillantez, presenta muy buena tensión superficial para impresión y laminación, alta resistencia mecánica, es un material termoformable entre 90 y 120°C, presenta una baja difusividad al oxígeno y al vapor de agua.

POLICLORURO DE VINILO. El policloruro de vinilo (PVC)⁽¹²⁾ es fabricado por la polimerización del cloruro de vinilo, la cual se lleva a cabo mediante una reacción por radicales libres generados por un catalizador, dicha reacción es la siguiente:



El PVC es una resina termoplástica lineal, en la cual los átomos de cloro provocan una atracción entre cadenas, lo cual aumenta la dureza y la rigidez del polímero. Este material es muy

versátil ya que se puede emplear como resina rígida, resina flexible o resina semirígida, lo cual se logra agregando diferentes cantidades de algún plastificante.

El PVC,⁽¹⁷⁾ al igual que el PET puede ser usado para fabricar lámina, de cuyas propiedades destacan entre otras su buena resistencia mecánica, su resistencia a la intemperie, a el agua y reactivos ácidos y alcalinos, así como propiedades aceptables de resistencia eléctrica.

(2,8,9,12)

En la Tabla 1 se muestran en forma comparativa algunas propiedades de cada uno de éstos dos polímeros y es importante tenerlas en cuenta ya que como se ha mencionado, el PET tiene propiedades mecánicas⁽¹⁶⁾ y de barrera distintas al PVC, el aprovechamiento de tales características está sujeto a la conveniencia del usuario.

La importancia de tales propiedades estriba en que con el conocimiento de estas se puede establecer un criterio de comparación entre el PET y el PVC.

En el siguiente capítulo se hablará de los distintos tipos de recipientes para fármacos, entre los cuales se encuentra un tipo conocido como "Blister pack" que puede ser fabricado con lámina de PET, de PVC o de otro tipo de polímero.

PROPIEDADES	METODO DE PRUEBA ASTM	PET	PVC			
			NO PLASTIFICADO		PLASTIFICADO	
Método de producción	-	Extrusión, Biaxialmente orientado	Calandreado, Extrusión	Moldeo	Calandreado, Extrusión	Moldeo
Forma disponible	-	Rollos, láminas Películas	Rollos, láminas	Rollos	Rollos, láminas	Rollos
Espesor (pulg.)	-	0.00008 - 0.014	0.00006 - 0.033	0.001 - 0.004	0.0005 - 0.040	0.0006 - 0.003
Ancho mínimo	-	67 - 120	84	54	80	57
MECANICAS						
Faci de Área(sq m/ft ² /mil)	-	15 800 - 22 600	20 000 - 23 000	20 000 - 23 000	20 000 - 23 000	23 100
Gravedad específica	D1505	1.380 - 1.410	1.20 - 1.50	1.30 - 1.40	1.20 - 1.40	1.22
Resistencia a la tensión (P.S.I.)	D882	20,000 - 35,000 40,000	7000 - 10,000	6000 - 9000	1400 - 10,000	3000 - 6000
% Elongación	D682	60 - 165,500	25 - 50	3 - 100	100 - 500	350 - 400
Resistencia al quebrado (puntos Mullen)	D774	55 - 80	30 - 40	-	20	-
Resistencia al desgarre g/mi	D1922	12 - 27	10 - 700	5 - 700	60 - 1000	450 - 750
Resistencia al doblado	D2176	> 100,000	-	-	-	-
DE BARRERA						
% Absorción de agua en 24 hrs	D570	< 0.8	-	-	-	-
Transmisión de vapor de agua g-mil/100 sq.in/24 hr. 23 C	E96(E)	-	-	-	-	-
37.8 C	-	1.0 - 1.3	0.9 - 5.1	2 - 5	5 - 30	15 - 40
g-mm/mc/24 hr 23 C	-	-	-	-	-	-
37.8 C	-	0.4 - 0.5	0.35 - 2.0	0.8 - 2.0	2.0 - 12.0	11.8
Permeabilidad a gases cc-mil/100 sq.in. - 24 hr.atm.a 25 C	D1434	-	-	-	-	-
CO2	-	15 - 25	20 - 50	4 - 30	30 - 6000	2000 - 5000
H2	-	100	-	3 - 10	-	-
N2	-	0.7 - 1.0	-	1 - 10	-	-
O2	-	3.0 - 6.0	5 - 20	4 - 30	300 - 1100	600
RESISTENCIA						
Ácidos fuertes	D543	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Bases fuertes	D543	Mala	Buena	Buena	Buena	Buena
Grasas y aceites	D722	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Solventes orgánicos	D543	Buena	Regular	Regular	Regular	Regular
Agua	E96	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Alta humedad relativa	D756	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena
Luz solar	D1435	Regular	Buena	Regular	Regular	Regular
Cambios en la dimensión lineal a 100 C por 30 min.	D1204	< 0.5	-7 a +4	< 5	+/- 10	MD: -10 a -18
ELECTRICAS						
Cie. dieléctrica 1kHz.	D150	3.2	3.0 - 3.3	3.3	4.0 - 8.0	-
Fact.de disipación 1kHz.	D150	0.005	0.009 - 0.017	0.014	0.07 - 0.16	-
Resistencia dieléctrica volts/mil 1 mil esp.	D149	7500	-	-	-	-
volts/mil 5 mil esp.	-	3400	-	1390	1500 - 1800	-
Resistividad	D257	10 E18	10 E16	-	10 E11 - 10 E14	-
TERMICAS						
Temp. de fusión (F)	-	425 - 450	350 - 420	300 - 500	290 - 450	310 - 500
Temp. fusión cristalino (C)	-	254 - 258	-	-	-	-
Tg. amorfo	-	73 - 75	75 - 105	75 - 105	75 - 105	75 - 105
Aprobación FDA	-	SI	SI	SI	SI	SI

Tabla 1. Propiedades de la lámina de PET y de la lámina de PVC

CAPITULO 2

"BLISTER PACK" Y TERMOFORMADO

Este capítulo tiene como finalidad revisar las características que tiene el "Blister pack" y sus ventajas con respecto a otros recipientes para fármacos, así también se hablará en forma breve del método de fabricación de "Blister pack".

Existen diferentes tipos de recipientes para fármacos,⁽²⁰⁾ para diferentes aplicaciones, estos son: 1) recipientes resistentes a la luz, 2) recipientes herméticamente sellados, 3) recipientes compactos, 4) recipientes herméticos, 5) recipientes para una sola unidad, 6) recipientes para una sola dosis, 7) recipientes para unidades múltiples, 8) recipientes para dosis múltiples y 9) recipientes de sello resistente.

Un recipiente, que por sus características puede ser considerado como cualquiera de los tipos de recipientes antes mencionados es el "Blister pack", que a continuación será descrito.

El "Blister pack"⁽¹³⁾ como recipiente de uso farmacéutico es aquel que contiene un fármaco que está en contacto con él durante todo el tiempo. El sello de dicho recipiente también forma parte de éste.

Entre sus características destacan las de que⁽⁶⁾ tiene que ser sellable, debe ser transparente, debe ser limpio para lo cual deberán tenerse precauciones especiales evitando introducir materia extraña junto al producto principal.

Así, también éste recipiente no deberá interactuar físicamente con el fármaco ni deberá reaccionar con él para no alterar su calidad y pureza, tampoco debe alterar las especificaciones oficiales.

La FDA (*Food and Drugs Administration*) ha establecido requisitos para recipientes específicos en determinadas formas farmacéuticas, los cuales se basan en normas ya establecidas.

El diseño del "Blister pack" se realiza según su necesidad de uso haciéndolo más versátil, razón por la cual el "Blister pack" se ha popularizado y ha tenido buena aceptación.

El "Blister pack"⁽⁶⁾ consiste en una lámina plástica a la cual se le forma un determinado número de burbujas que sobresale por una cara con cierto diámetro y profundidad, en la otra cara tiene un sello que puede ser metalizado ó no.

Las burbujas del "Blister pack" son importantes, porque así se protege a su contenido de la humedad ambiental y de la transpiración en forma individual. Conservando íntegras sus características mientras la burbuja no es abierta, pero una vez que se abre se pierde la protección del producto que se encuentra en ella y no pasa nada con el contenido de las otras burbujas si éstas no son abiertas.

Es importante que la cubierta posterior sea sellable ya sea por acción de calor o por el uso de algún pegamento, evitando la contaminación con este. El tipo de sellado dependerá de la recomendación adecuada de la USP (*United States Pharmacopea*).

La Figura 1 muestra el diseño típico de un "Blister pack" para uso farmacéutico.

El "Blister pack" se fabrica mediante un proceso conocido como termoformado el cual será descrito en los párrafos siguientes.

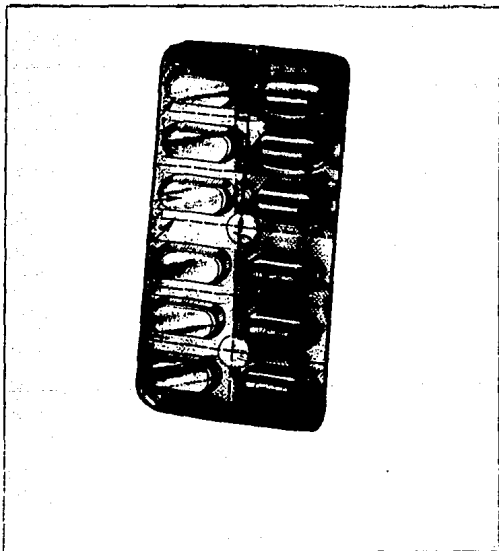


Figura 1. Diseño típico de un "Blister pack".

El proceso de termoformado⁽⁶⁾ consiste en la aplicación de calor a una lámina o película de un material termoplástico, posteriormente se obliga a cubrir la superficie de un molde para que adquiera la forma de éste.

Entre los factores que se deben considerar para este proceso, debe considerarse que el tipo de plástico que será termoformado debe seleccionarse adecuadamente para establecer las condiciones de fabricación apropiadas.

Existen varios métodos, combinaciones y variaciones de ellos para lograr un buen termoformado. Los diferentes métodos de termoformado por lo general emplean una presión negativa para que la lámina se deforme sobre la superficie del molde. El termoformado más común es al vacío, en el cual una hoja de material termoplástico se reblandece por calentamiento y luego se deforma por la acción de una diferencia de presión de aire entre la hoja caliente y el molde formador.

Existen varios métodos de termoformado, los más comunes son el termoformado hembra y el termoformado macho, los métodos alternos son modificaciones de estos.

Termoformado hembra. Esta es una técnica simple y la más antigua, en éste proceso la lámina se reblandece por efecto de calor aplicado cuando ésta se coloca sobre un molde con varios orificios por los que se aplicará vacío para jalar la lámina para que adquiera la forma del molde y el número de burbujas deseadas. La secuencia de éste proceso se muestra en la Figura 2.

Termoformado macho. Esta técnica tiene la característica de distribuir mejor el espesor que el termoformado hembra, ya que además de la aplicación del vacío también se aplica aire por el lado opuesto con el objeto de adherir la lámina totalmente al molde, distribuyéndose el material uniformemente sobre toda la superficie de éste. La secuencia de éste proceso se muestra en la Figura 3.

En el proceso de termoformado existen algunas restricciones;

El material que será termoformado tiene un intervalo de temperaturas en el que se reblandece para poder ser estirado,⁽¹⁷⁾ bajo éstas condiciones ocurre un aumento en la superficie de la hoja seguido de los siguientes eventos:

- a) Las moléculas del polímero se deslizan unas con respecto a otras, en algunos casos favoreciendo el alineamiento de éstas, así al enfriarse el material se favorece el proceso de cristalización.
- b) En el proceso de deformación y enfriado rápido se favorece la orientación de las moléculas del polímero en la dirección de las líneas de flujo dentro del material.

El siguiente capítulo trata acerca de la caracterización de polímeros por la técnica de calorimetría diferencial de barrido. En el se describen las transiciones que sufren los polímeros cuando son sometidos a un proceso de estiramiento y enfriado.

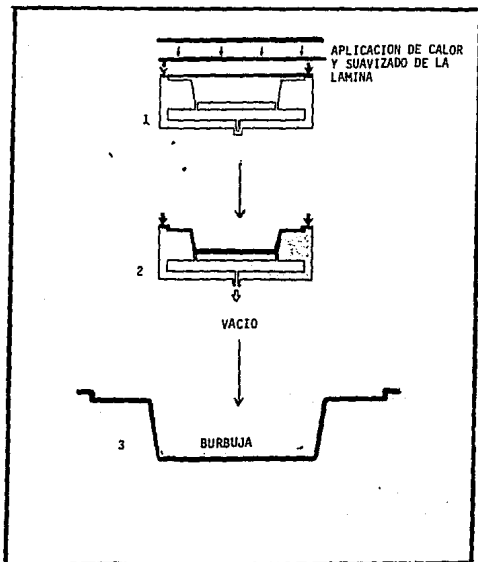


Figura 2. Termoformado hembra.

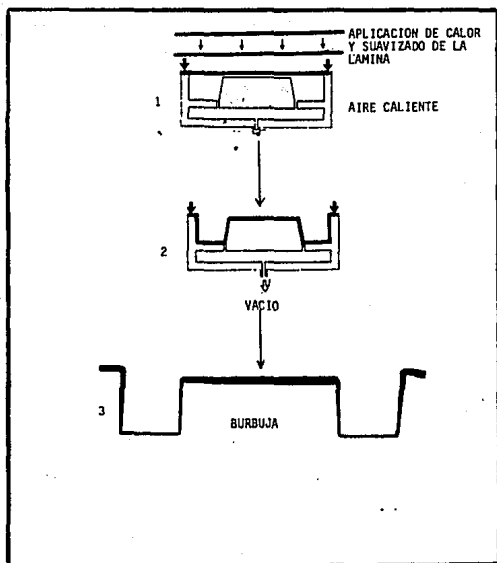


Figura 3. Termoformado macho.

CAPITULO 3**CARACTERIZACION TERMICA
POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL
DE BARRIDO**

Cuando un polímero es sintetizado,⁽¹⁾ es importante realizar su caracterización fisicoquímica para así tener una idea clara de su estructura, así como de sus propiedades químicas y físicas, lo que a su vez permitirá determinar las condiciones apropiadas para su procesado.

La caracterización de los polímeros comprende diferentes métodos y técnicas de análisis,⁽¹¹⁾ algunas de las propiedades a caracterizar aplicables a los polímeros son sus propiedades químicas, distribución de peso molecular, comportamiento térmico, propiedades mecánicas, morfología y estructuras cristalinas.

En este trabajo solo se estudiará el comportamiento térmico mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry - DSC) ya que proporciona suficiente información cuando se trata de materiales termoplásticos.⁽⁴⁾ Por lo tanto, en este capítulo se describirá esta técnica así como sus aplicaciones. Además, se consideró necesario definir las transiciones térmicas que sufren los polímeros para comprender mejor su aplicación.

Este análisis se realizó en un equipo llamado "calorímetro diferencial de barrido", el cual realiza un barrido de temperatura desde una temperatura inicial hasta una temperatura final a una tasa de calentamiento o enfriamiento preestablecida.

El aparato⁽¹⁴⁾ cuenta con dos portamuestras de platino que están sobre un bloque de aluminio conectado a una resistencia y a un termómetro, en uno de los portamuestras se coloca la muestra y el otro portamuestras sirve como referencia. Al finalizar el barrido de temperatura el resultado se almacena en una estación de datos en forma de una curva denominada "termograma". La Figura 4⁽⁵⁾ muestra el esquema de un calorímetro diferencial de barrido.

Las transiciones endotérmicas aparecen como un pico que sobresale por arriba de la línea base, mientras que las reacciones

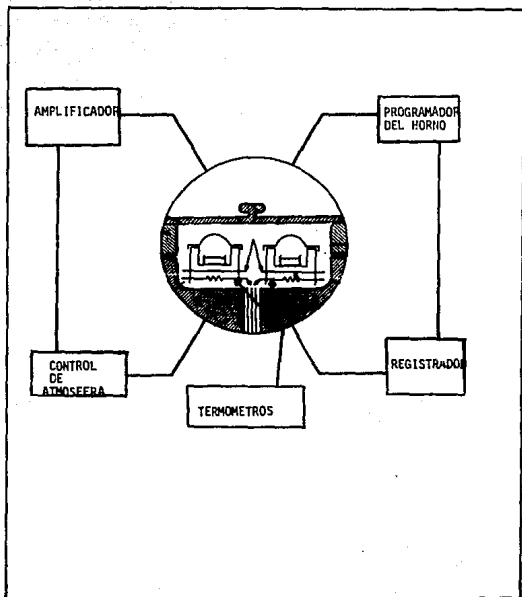


Figura 4. Esquema de un calorímetro diferencial de barrido.

exotérmicas son representadas por un pico que sobresale por abajo de la línea base, tal como lo muestra la Figura 5.⁽¹⁴⁾

Esta técnica ha sido adoptada⁽⁴⁾ para realizar el presente estudio, ya que tiene una gran cantidad de aplicaciones que incluye tanto determinaciones cuantitativas como cualitativas.

Sin embargo, una de sus mejores aplicaciones ha sido en la caracterización de polímeros porque es posible entre otras;

- a) Determinar propiedades termodinámicas, particularmente calor específico, calor de cristalización y calor de fusión.
- b) Análisis cuantitativo y cualitativo de polímeros.
- c) Estudios de cristalinidad y velocidad de cristalización.
- d) Estudios de estabilidad térmica.
- e) Determinación de temperaturas de transición vítrea, temperatura de cristalización y temperatura de fusión.

Es importante describir las transiciones de los polímeros antes descritas para facilitar la interpretación de los resultados ya que esto no es trivial, de hecho se requiere tener cierta experiencia interpretando termogramas para obtener conclusiones adecuadas.

Los parámetros que permiten conocer el comportamiento de polímeros amorfos, cristalinos y semicristalinos cuando se calientan o cuando se enfrían son la temperatura de transición vítrea, comportamiento de cristalización del polímero y fusión, así como sus parámetros termodinámicos tales como calor específico, calor de cristalización y calor de fusión. Estas diferentes propiedades se describen en los siguientes párrafos.

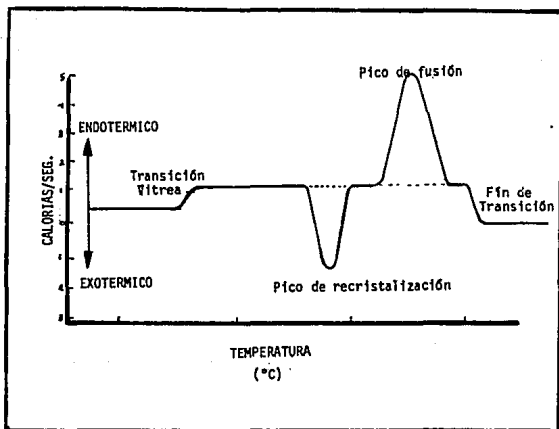


Figura 5. Transiciones típicas en un polímero semicristalino.

Temperatura de transición vítrea (Tg). Un polímero⁽⁴⁾ a temperatura ambiente es rígido, a medida que se va aumentando la temperatura también aumenta la cantidad de movimiento Browniano y como consecuencia se va reblandeciendo. Conforme se aumenta la temperatura se alcanza un punto en el que este deja de ser rígido pasando a ser flexible, a ésta temperatura se le conoce como "temperatura de transición vítrea", y se abrevia como Tg ("glass transition").

La transición vítrea⁽¹⁴⁾ es considerada como una transición que involucra un cambio termodinámico cuantitativo tal como el calor específico. En el termograma se observa como una inflexión en la línea base, como puede observarse en la Figura 5; este cambio es influenciado por diversos factores tales como distribución de peso molecular y el contenido de plastificante.

A medida que continúa el aumento de temperatura por arriba de la Tg, pero antes de que el material se funda hay un reordenamiento de las moléculas del polímero. Esto ocurre a cierta temperatura a la cual se le llama como "temperatura de recristalización".

Temperatura de recristalización (Tc). A medida que sigue aumentando la temperatura,⁽⁴⁾ el movimiento Browniano continúa y en el caso de los polímeros semicristalinos algunas de sus moléculas se rearreglan de tal manera que ocurren cambios en la cristalinidad de éste. Esta transición tiene lugar en un intervalo de temperaturas, el inicio de dicha transición se conoce como "temperatura de recristalización", que se abrevia como Tc.

Este proceso es evidenciado mediante un pico exotérmico, así también el calor de cristalización es proporcional a la cantidad de cristales que se forman.

Temperatura de fusión (Tf). Al continuar calentando un polímero semicristalino por arriba de la temperatura de recristalización las capas cristalina y amorfa permanecen en equilibrio hasta cierta temperatura, arriba de ésta el espesor de la capa cristalina comienza a disminuir y el de la capa amorfa aumenta rápidamente.

La fusión comienza en la superficie del material y continúa hacia el interior. La temperatura de fusión en equilibrio termodinámico está definida como la temperatura a la cual el material cristalino está en equilibrio térmico con el material fundido.

Esta transición es evidenciada mediante un pico endotérmico, el calor de fusión es directamente proporcional a la cantidad de material fundido.

Las transiciones mencionadas anteriormente describen el comportamiento de un polímero cuando es calentado y evidencia parte de su historia térmica, es decir, las condiciones de temperatura a que fué sujeto el material durante las etapas de procesado.

La historia térmica de un material determina el arreglo de las moléculas del polímero durante el proceso de calentamiento, al final de este proceso el polímero es enfriado a ciertas condiciones, las cuales determinan las propiedades finales del producto terminado.

Para caracterizar complementamente a un polímero por calorimetría diferencial de barrido, se somete a un programa de enfriamiento partiendo del material en el estado fundido.

En este caso a medida que continúa el enfriamiento, las moléculas del polímero empiezan a inmovilizarse y tienden a acomodarse para formar cristales, lo que se evidencia mediante un pico exotérmico. Consecuentemente, el área del pico es proporcional a la cantidad de material cristalizado y de la forma como cristaliza.

En la Figura 5 se observan las transiciones descritas anteriormente, es importante aclarar que los polímeros semicristalinos presentan todas estas transiciones, mientras que los polímeros amorfos solo se reblandecen.

El siguiente capítulo tratará acerca del procedimiento para la caracterización por la técnica antes mencionada, así también se describirán los materiales utilizados en este trabajo.

CAPITULO 4**MATERIALES Y PROCEDIMIENTOS**

En este capítulo primero se hace una descripción de las características de los "Blister pack" seleccionados para éste estudio, los cuales fueron PET y PVC. Para asegurar que los materiales utilizados son los antes mencionados, las muestras de "Blister pack" fueron analizadas por espectroscopía de infrarojo,^(7,19) éste análisis se presenta en el Apéndice, y de éstos resultados se concluyó que efectivamente esta era la situación.

Para este estudio, se seleccionaron tres lotes distintos de "Blister pack" y una muestra representativa de la lámina con la que se fabricó cada lote. Las láminas fueron termoformadas en los laboratorios Smith-Klein & F.

La Figura 6 muestra las dimensiones del "Blister pack", en ella se observa que tiene 25 burbujas de 1.4 cm de diámetro distribuidas en la superficie. También se observa un esquema lateral de la burbuja y sus dimensiones, la parte de la lámina que no forma la burbuja por conveniencia se le denominó "base", a la parte lateral de la burbuja se le llamó "costado" y a la parte más profunda de ella se le ha denominado "fondo". Esta nomenclatura es la empleada en este trabajo.

Este tipo de recipiente es utilizado para contener ácido acetil salicílico, bajo el nombre comercial de "Ecotrim".

PROCEDIMIENTO DE CARACTERIZACION TERMICA

La caracterización por esta técnica se realizó a tres láminas de tres lotes distintos y a tres "Blister pack" correspondientes a cada uno de estos lotes, en el "Blister pack", el estudio se hizo en la base, en el costado de la burbuja y en el fondo de ella.

El equipo utilizado es un calorímetro diferencial de barrido marca PERKIN-ELMER modelo DSC-4. Este equipo cuenta con una estación de prueba, una interfase, un controlador de temperatura y una computadora para procesamiento de datos.

Las condiciones de prueba para el barrido de temperatura en calentamiento fueron las siguientes:⁽¹⁴⁾

TEMPERATURA INICIAL: 50°C

TEMPERATURA FINAL: 300°C

TASA DE CALENTAMIENTO: 10°C / min.

FLUJO DE GAS ACARREADOR: (N₂) 30 cm³/ min.

PESO DE LA MUESTRA: 10.0 mg (+/- 0.1 mg).

Las muestras se recortaron con tijeras, se colocaron en una cápsula de aluminio y se pesaron en una microbalanza analítica marca PERKIN-ELMER modelo AD-4, la muestra fué sellada con una cubierta de aluminio. Se colocó en el portamuestras del DSC y se inició el barrido de temperatura de acuerdo a las condiciones descritas con anterioridad.

Cuando la muestra alcanzó los 300°C se almacenaron los resultados en disquete dentro de un archivo. Posteriormente, la muestra se mantuvo a esta temperatura durante 5 minutos, enfriándola inmediatamente después a una tasa de 320°C/min. A continuación, se realizó un segundo barrido de temperatura en calentamiento con las mismas condiciones.

Con el propósito de caracterizar el proceso de cristalización, se efectuó un barrido de temperatura en enfriamiento. Para ésto se calentó la muestra a una tasa de 200°C/min hasta 300°C manteniéndose a esta temperatura durante 5 minutos, a continuación se realizó un barrido de temperatura en enfriamiento desde 300°C hasta 30°C a una tasa de 10°C/ min.

Nuevamente, los resultados se guardaron en un archivo en la computadora, y posteriormente se imprimieron. Los resultados obtenidos se discuten en el siguiente capítulo.

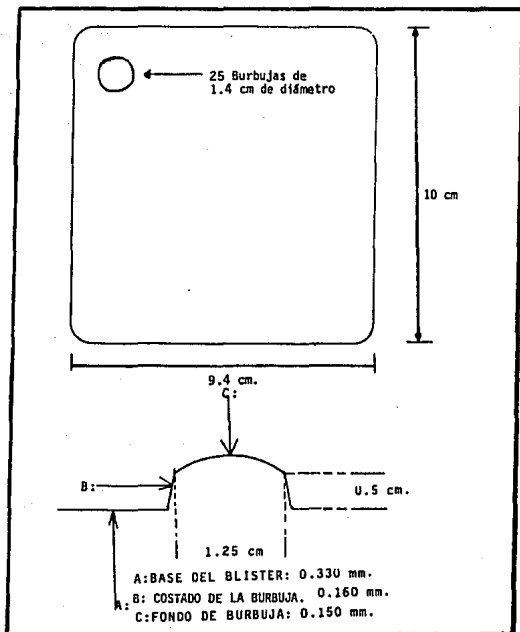


Figura 6. Dimensiones del "Blister pack".

CAPITULO 5**RESULTADOS Y DISCUSION**

En el presente capítulo se dan los resultados, para el primer y segundo barrido de temperaturas en calentamiento, así como para el barrido de temperaturas en enfriamiento de todas las muestras analizadas según el procedimiento descrito en el capítulo anterior y se realiza la discusión de ellos.

Debido a que el calorímetro diferencial de barrido tiene una variación del 5 % se consideró que no existió variabilidad en los resultados obtenidos, por lo tanto no fué necesario imprimir todos los termogramas, sino solamente uno de cada sección analizada. De éstos y de las tablas de resultados surge la siguiente discusión, comenzando con los resultados obtenidos en el primer barrido de temperaturas en calentamiento, después en el segundo calentamiento y por último en enfriamiento en las muestras de PET.

La primera transición que se observó en el termograma del primer barrido de temperaturas en calentamiento para la lámina y todas las secciones del "Blister pack" de PET es alrededor de los 72°C, como lo muestra la Tabla 2, (todas las tablas se encuentran al final de ésta discusión) la transición se debe a reblandecimiento del polímero y como ya se describió en capítulos anteriores ésta es la temperatura de transición vítrea.

De lo anterior se concluye que debe mantenerse el material a temperatura más alta que la $T_g^{(17)}$ de la lámina para reblandecerla al ser sometida a un proceso de termoformado.

La siguiente transición que se observa en la Figura 7 es la recristalización del polímero, lo cual significa que el material no está completamente cristalizado.

Se observó que el termograma del primer barrido de temperaturas en calentamiento (Figura 7-a y b) de la lámina PET y de la base del "Blister pack" son casi idénticos, por lo cual el inicio de la temperatura de recristalización y de la temperatura de fusión son muy parecidas. De esto, se concluye que ambos materiales son prácticamente iguales, y por lo tanto el material de la base del

"Blister pack" es afectado de la misma manera que el material de la lámina antes de termoformar.

El termograma del primer barrido de temperatura en el costado de la burbuja (Figura 7-c) muestra que la recrystalización del material ocurre a una temperatura más baja que el de la base del "Blister pack", aunque la energía asociada a este proceso es prácticamente la misma para ambas muestras.

Esto sugiere que la tendencia a la recrystalización es más alta para el material del costado de la burbuja que para la base del "Blister pack". Lo anterior se corrobora en la Figura 9-b y c, donde se observa que la cristalización de la base del "Blister pack" ocurre a una temperatura más alta que para el costado de la burbuja.

El termograma del primer barrido de temperatura para el material del fondo de la burbuja (Figura 7-d) es distinto al del costado de la burbuja, aunque el inicio de la recrystalización ocurre prácticamente a la misma temperatura para ambas muestras.

La energía desprendida en el proceso de recrystalización es más alta para el material del fondo que para el costado de la burbuja, lo cual indica que el fondo está menos cristalino ó que contiene más moléculas que poseen una orientación preferencial que el material del costado de la burbuja.

Cuando se considera el proceso de formación de la burbuja en el proceso de termoformado, se concluye que el fondo de la burbuja tardará más tiempo en tocar el molde por lo que esta sección debe tener una cristalinidad más alta si el material del fondo y del costado de la burbuja tuvieran la misma tasa de cristalización, lo cual se confirma considerando la Figura 9-c y d. Sin embargo, esto es lo contrario a lo observado, por lo que se concluye que el material del fondo posee más material con una orientación preferencial que el material del costado de la burbuja.

Por último en la tabla 4 se observa que la lámina de PET utilizada tiene una temperatura de inicio de la fusión alrededor de

237°C y funde completamente a 251°C, por lo tanto si el polímero funde entre éstas temperaturas, no deberá mantenerse la lámina a una temperatura superior a 237°C porque se fundiría sobre la placa.

El primer barrido de temperaturas proporciona suficiente información ya que permite determinar condiciones para procesado.

31

A continuación se realiza la discusión de los resultados obtenidos en el segundo barrido de temperatura en calentamiento para PET.

La primer transición que se observa en el termograma del segundo barrido de temperatura en calentamiento para la lámina y todas las secciones del "Blister pack" de PET ocurre alrededor de los 74°C, como lo muestra la Tabla 5, de igual manera, como se describió en el primer barrido de temperaturas, dicha transición es la T_g y se debe al reblandecimiento del polímero.

La siguiente transición que se observa en la Figura 8 es la recristalización del polímero, sin embargo se observa en el termograma del segundo barrido de temperatura en calentamiento del costado de la burbuja (Figura 8-c) que esta transición es más definida mientras que en el material del fondo de la burbuja no lo es.

Esto indica que el material del costado de la burbuja es menos cristalino que el material del fondo, esto se puede deber a que el material del fondo se mantiene por un tiempo más largo a una temperatura más alta y por lo tanto tiene más material de bajo peso molecular.

Por último en la tabla 7 se observa que el polímero tiene una temperatura de inicio de fusión alrededor de 238°C y funde completamente a 252°C, por lo tanto el PET tiene una temperatura de fusión en equilibrio térmico alrededor de 252°C.

A continuación se realiza la discusión de resultados obtenidos en el barrido de temperaturas en enfriamiento para PET.

Lo primero que se observa es que el termograma de la lámina y el de la base del "Blister pack" de PET son muy parecidos (Figura 9-a y b) , y de la Tabla 8 se puede concluir que tienen un calor de cristalización al rededor de 12 cal/g, por lo tanto se concluye que ambos materiales tardan el mismo tiempo en enfriarse y forman la misma cantidad de cristales.

Una situación muy parecida ocurre entre el material del costado de la burbuja y el del fondo, aunque como ya se había mencionado antes, es probable que en el costado de la burbuja el material se encuentra un poco más degradado por haber permanecido durante un tiempo más prologado en calentamiento y además su enfriado fué menos rápido.

A continuación se realiza la discusión de los resultados en el único barrido de temperaturas en calentamiento para PVC, no se hizo el segundo barrido en calentamiento ni en enfriamiento porque el polímero se degrada por arriba de los 200°C.

En los termogramas del barrido de temperatura en calentamiento para PVC (Figura 10) se observa que la única transición es la Tg, ésto es reblandecimiento del polímero y ocurre entre 70 y 78°C como se lista en la Tabla 9.

De lo anterior se concluye que el PVC se reblandece entre esas temperaturas. Esto es importante ya que la lámina de PVC, por ser un polímero amorfo se reblandecerá por arriba de 70°C cuando se someta a un proceso de termoformado, pero no deberá suministrarse una temperatura cercana a los 200°C, porque comenzará su degradación.

Las tablas de resultados que se presentan a continuación muestran el resultado de cada una de las evaluaciones realizadas a los distintos lotes de lámina y de "Blister pack", tanto de PET como de PVC, en ellas están los resultados individuales así como el promedio de los datos listados.

La nomenclatura es la siguiente:

Tgl: Inicio de la temperatura de transición vítrea, en °C

Tgeq: Temperatura de transición vítrea al equilibrio térmico, en °C

ΔH_Tg : Energía calorífica requerida para la temperatura de transición vítrea en calorías/gramo.

Tcl: Inicio de la temperatura de recristalización, en °C

Tceq: Temperatura de recristalización al equilibrio térmico, en °C

ΔH_c : Energía calorífica requerida para la recristalización del polímero en calorías/gramo.

Tfl: Inicio de la temperatura de fusión, en °C

Tfeq: Temperatura de fusión al equilibrio térmico, en °C

ΔH_f : Energía calorífica requerida para la fusión del polímero en calorías/gramo.

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
Tgi				
Lote 1	72.12	72.46	71.14	71.25
Lote 2	72.19	72.60	71.10	71.27
Lote 3	72.24	72.30	71.26	71.35
Promedio	72.18	72.45	71.16	71.29
Desv. estándar	0.0604	0.1501	0.0836	0.0529
% variación	0.083	0.20	0.11	0.07

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
Tgeq				
Lote 1	73.65	74.74	74.54	72.28
Lote 2	73.45	74.72	74.60	72.78
Lote 3	73.78	74.59	74.66	72.66
Promedio	73.62	74.68	74.60	72.57
Desv. estándar	0.1664	0.0815	0.0072	0.2609
% variación	0.22	0.22	0.0096	0.35

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
ΔHTg				
Lote 1	0.0849	0.0849	0.0112	0.0858
Lote 2	0.0867	0.0850	0.0127	0.0866
Lote 3	0.0825	0.0867	0.0164	0.0873
Promedio	0.0847	0.0855	0.0134	0.0865
Desv. estándar	0.0026	0.0009	0.0122	0.0183
% variación	3.07	1.10	9.04	2.12

TABLA 2. Resultados obtenidos para la transición vítrea en el primer barrido de temperatura en calentamiento de polietilén tereftalato.

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
Tci				
Lote 1	129.89	129.80	120.82	121.14
Lote 2	130.10	129.59	120.46	121.27
Lote 3	129.57	129.75	120.86	121.85
Promedio	129.85	129.71	120.71	121.42
Desv. estándar	0.2669	0.1722	0.2200	0.3780
% variación	0.20	0.13	0.18	0.31

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
Tceq				
Lote 1	140.92	140.20	130.52	131.70
Lote 2	140.03	139.28	131.22	131.27
Lote 3	140.90	139.70	130.96	130.83
Promedio	140.61	139.72	130.90	131.60
Desv. estándar	0.7128	0.4605	0.3538	0.5965
% variación	0.50	0.32	0.27	0.45

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
ΔHc				
Lote 1	-7.42	-7.17	-6.20	-7.39
Lote 2	-7.90	-7.58	-6.75	-7.62
Lote 3	-7.56	-7.30	-6.59	-7.29
Promedio	-7.62	-7.35	-6.51	-7.43
Desv. estándar	0.2468	0.2095	0.5318	0.1690
% variación	3.23	2.85	8.16	2.27

TABLA 3. Resultados obtenidos para la recristalización en el primer barrido de temperatura en calentamiento de polietilén tereftalato.

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
Tfi				
Lote 1	237.00	238.84	236.43	232.61
Lote 2	236.27	236.50	236.10	232.57
Lote 3	238.15	237.90	236.93	232.35
Promedio	237.14	237.74	236.48	232.51
Desv. estándar	0.9462	1.1774	0.4178	0.1400
% variación	0.39	0.49	0.17	0.06

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
Tfeq				
Lote 1	251.43	251.94	251.89	250.90
Lote 2	251.60	251.30	251.20	250.76
Lote 3	251.33	251.13	251.37	250.35
Promedio	251.45	251.45	251.48	250.67
Desv. estándar	0.1364	0.4270	0.2541	0.2858
% variación	0.05	0.16	0.10	0.11

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
ΔH_f				
Lote 1	10.64	9.80	10.35	11.57
Lote 2	10.36	10.24	10.10	10.69
Lote 3	10.63	10.20	10.14	10.69
Promedio	10.54	10.08	10.19	10.98
Desv. estándar	0.1587	0.2433	0.1341	0.5080
% variación	1.50	2.41	1.31	4.62

TABLA 4. Resultados obtenidos para la fusión en el primer barrido de temperatura en calentamiento de polietilén tereftalato.

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA	
Tgl					
	Lote 1	74.15	74.46	76.75	75.20
	Lote 2	74.06	74.85	76.57	75.87
	Lote 3	74.44	74.63	76.37	75.41
	Promedio	74.21	74.64	76.56	75.49
	Desv. estándar	0.1984	0.1723	0.1900	0.3425
	% variación	0.26	0.23	0.24	0.45

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA	
Tgeq					
	Lote 1	79.20	78.58	79.10	79.46
	Lote 2	78.87	79.04	79.50	79.13
	Lote 3	78.90	79.26	79.16	78.76
	Promedio	78.99	78.96	79.25	79.11
	Desv. estándar	0.1824	0.3469	0.2156	0.3501
	% variación	0.23	0.43	0.27	0.44

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA	
ΔHTg					
	Lote 1	0.0429	0.0512	0.0824	0.0439
	Lote 2	0.0448	0.0510	0.0900	0.0428
	Lote 3	0.0425	0.0580	0.0870	0.0419
	Promedio	0.0434	0.0534	0.0864	0.0428
	Desv. estándar	0.0011	0.0039	0.0038	0.0039
	% variación	2.72	7.44	4.40	0.90

TABLA 5. Resultados obtenidos para la transición vítrea en el segundo barrido de temperatura en calentamiento de polietilén tereftalato.

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
Tcl				
Lote 1	117.20	115.73	123.81	117.64
Lote 2	117.28	116.20	123.27	117.34
Lote 3	118.12	115.74	124.36	117.98
Promedio	117.53	115.89	123.91	117.65
Desv. estándar	0.5095	0.2685	0.5444	0.3201
% variación	0.43	0.23	0.43	0.27

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
Tceq				
Lote 1	133.92	131.68	137.12	129.71
Lote 2	133.82	131.17	138.75	130.29
Lote 3	134.58	132.20	138.26	129.38
Promedio	134.10	131.68	138.04	129.79
Desv. estándar	0.3912	0.5150	0.8362	0.4606
% variación	0.29	0.39	0.60	0.35

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
ΔHc				
Lote 1	-1.72	-1.25	-5.39	-1.39
Lote 2	-1.93	-1.91	-5.26	-1.62
Lote 3	-1.27	-1.33	-5.19	-1.29
Promedio	-1.64	-1.49	-5.28	-1.43
Desv. estándar	0.3371	0.3601	0.1014	0.1690
% variación	2.56	2.46	1.92	1.17

TABLA 6. Resultados obtenidos para la recristalización en el segundo barrido de temperatura en calentamiento de polietilén tereftalato.

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
Tfi				
Lote 1	240.91	233.84	236.43	238.91
Lote 2	240.03	236.12	236.27	238.57
Lote 3	241.42	236.10	236.65	238.45
Promedio	240.78	235.35	236.45	238.64
Desv. estándar	0.7031	1.3105	0.1907	0.2385
% variación	0.29	0.55	0.08	0.09

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
Tfeq				
Lote 1	252.52	251.24	250.19	252.16
Lote 2	252.14	251.50	250.25	252.06
Lote 3	252.23	252.05	250.12	252.15
Promedio	252.29	251.59	250.28	252.12
Desv. estándar	0.1984	0.4135	0.0650	0.0548
% variación	0.07	0.16	0.02	0.02

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
ΔHf				
Lote 1	11.27	11.80	10.15	12.67
Lote 2	11.11	11.26	10.26	12.49
Lote 3	11.13	11.48	10.16	12.32
Promedio	11.17	11.51	10.19	12.49
Desv. estándar	0.0871	0.2713	0.0608	0.1750
% variación	0.78	2.35	0.59	1.40

TABLA 7. Resultados obtenidos para la fusión en el segundo barrido de temperatura en calentamiento de polietilén tereftalato.

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
Tci				
Lote 1	217.18	218.12	210.89	210.19
Lote 2	217.00	218.90	211.11	210.56
Lote 3	217.24	218.45	210.86	210.45
Promedio	217.14	218.49	210.95	210.40
Desv. estándar	0.1234	0.3915	0.1364	0.1900
% variación	0.05	0.17	0.06	0.09

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
Tceq				
Lote 1	205.90	206.23	202.28	201.96
Lote 2	205.10	206.48	203.03	202.25
Lote 3	205.11	206.73	203.49	202.27
Promedio	205.37	206.48	202.93	202.16
Desv. estándar	0.4590	0.2500	0.6107	0.1734
% variación	0.22	0.12	0.30	0.08

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
ΔH_c				
Lote 1	-12.25	-12.50	-11.43	-11.65
Lote 2	-12.00	-12.26	-11.24	-11.20
Lote 3	-12.37	-12.33	-11.62	-11.99
Promedio	-12.20	-12.36	-11.43	-11.61
Desv. estándar	0.1886	0.1231	0.1900	0.3962
% variación	1.54	0.99	1.66	3.41

TABLA 8. Resultados obtenidos para la cristalización en el barrido de temperatura en enfriamiento de polietilén tereftalato.

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
Tgi				
Lote 1	70.59	71.70	71.15	76.73
Lote 2	70.75	72.00	71.17	75.27
Lote 3	71.72	71.30	71.46	75.39
Promedio	71.02	71.66	71.26	75.79
Desv. estándar	0.6114	0.3511	0.1734	0.8104
% variación	0.86	0.49	0.24	1.06

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
Tgeq				
Lote 1	73.83	78.04	73.97	70.28
Lote 2	73.15	78.23	74.10	70.10
Lote 3	74.18	78.19	73.96	70.26
Promedio	74.72	78.15	74.01	70.21
Desv. estándar	0.5237	0.0998	0.0781	0.9580
% variación	0.71	0.12	0.10	0.13

	LAMINA	BASE DEL BLISTER	COSTADO DE LA BURBUJA	FONDO DE LA BURBUJA
ΔTg				
Lote 1	0.0642	0.0759	0.0431	0.0223
Lote 2	0.0626	0.0762	0.0482	0.0274
Lote 3	0.0652	0.0703	0.0409	0.0249
Promedio	0.0640	0.0741	0.0440	0.0248
Desv. estándar	0.0012	0.0033	0.0037	0.0025
% variación	1.97	4.45	8.46	10.17

TABLA 9. Resultados obtenidos para la transición vítrea en el primer barrido de temperatura en calentamiento de policloruro de vinilo.

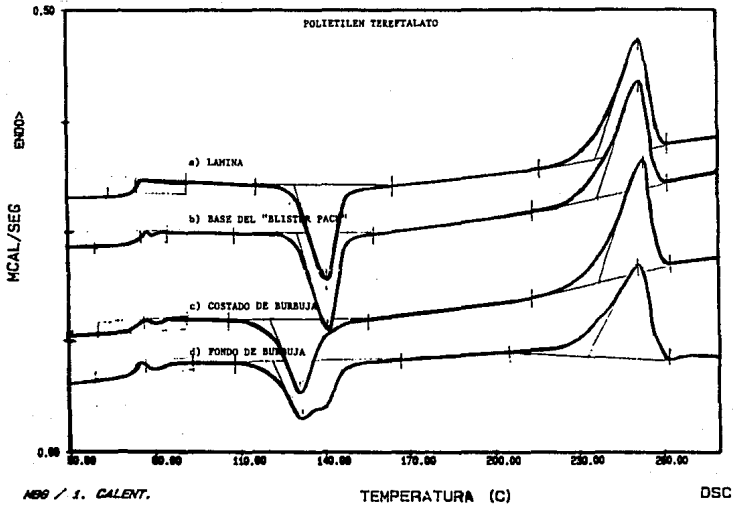


Figura 7. Termogramas del primer barrido de temperaturas en calentamiento de polietilen tereftalato.

- a) Lámina
- b) Base del "Blister pack"
- c) Costado de la burbuja
- d) Fondo de la burbuja

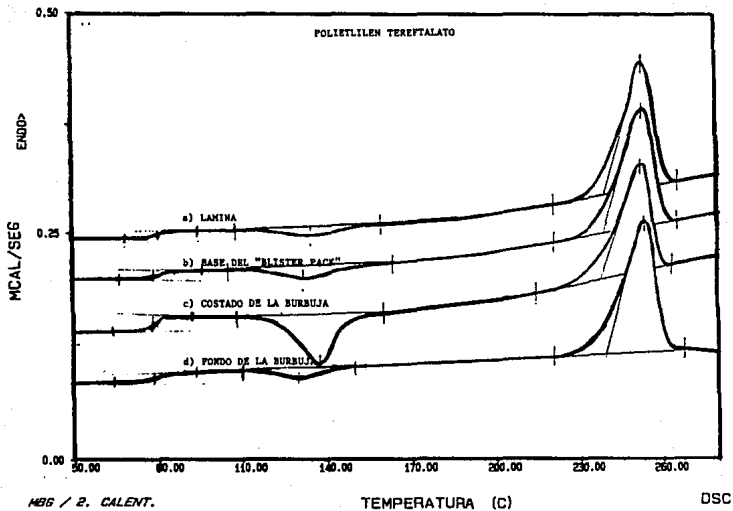


Figura 8. Termogramas del segundo barrido de temperaturas en calentamiento de polietilén tereftalato.

- a) Lámina
- b) Base del "Blister pack"
- c) Costado de la burbuja
- d) Fondo de la burbuja

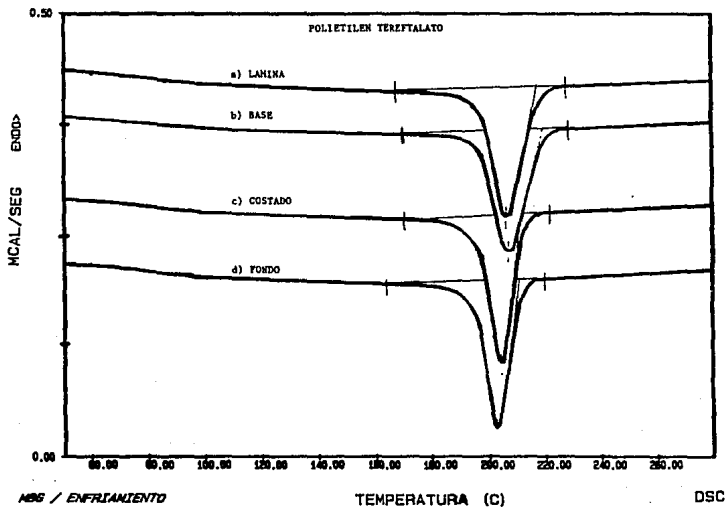


Figura 9. Termogramas del barrido de temperaturas en enfriamiento de polietilén tereftalato.

- a) Lámina
- b) Base del "Blister pack"
- c) Costado de la burbuja
- d) Fondo de la burbuja

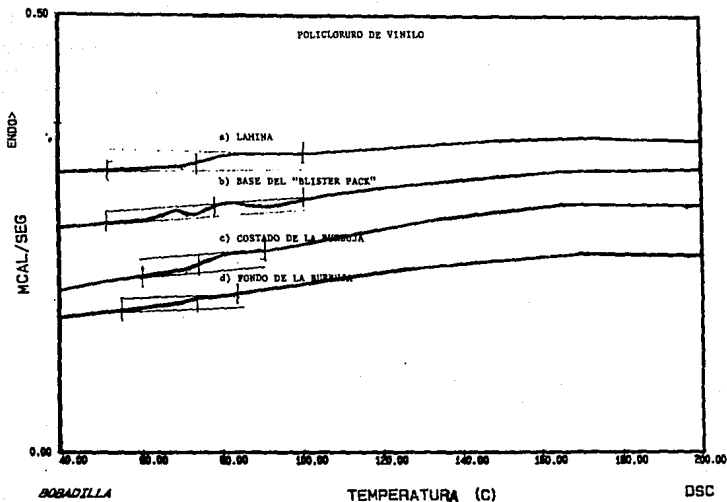


Figura 10. Termogramas del barrido de temperaturas en calentamiento de policloruro de vinilo.

- a) Lámina
- b) Base del "Blister pack"
- c) Costado de la burbuja
- d) Fondo de la burbuja

CAPITULO 6**CONCLUSIONES**

De los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido y de la discusión realizada en el capítulo anterior se concluye que el PET es un polímero semicristalino y que el PVC es un polímero amorfo.

Por datos reportados en la literatura se concluye que ambos materiales tienen propiedades mecánicas, de barrera y eléctricas distintas que son aprovechadas según la conveniencia del usuario de uno o de otro material.

El PET por ser un material semicristalino ofrece propiedades mecánicas adecuadas para favorecer el estiramiento del polímero, ésta podría ser una ventaja en producto terminado, sin embargo el proceso de termoformado requeriría de un sistema de enfriamiento eficiente para favorecer la cristalización y con ello facilitar el corte de la lámina.

En el proceso de termoformado para la fabricación de "Blister pack" con PET, se recomienda reblandecer la lámina suministrando una temperatura superior a los 74°C y no mayor a los 100°C , y se recomienda sellarlo por la cara contraria a las burbujas a una temperatura a rededor de 238°C .

El PVC no ofrece las mismas propiedades mecánicas que el PET en producto terminado, que si son peores ó mejores eso depende de la característica final que se desea tener en el "Blister pack".

Además, la lámina de PVC por ser un polímero amorfo no requiere en el proceso de termoformado un sistema de enfriamiento que favorezca la cristalización, así la lámina se cortará con facilidad.

Para reblandecer la lámina de PVC se recomienda suministrar una temperatura superior a los 74°C y no mayor a los 100°C , además el sellado del "Blister pack" deberá realizarse a una temperatura no mayor a los 200°C ya que puede haber degradación del polímero.

BIBLIOGRAFIA

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

- 1.- Angulo Sánchez José Luis. Fisicoquímica de polímeros. Ciqa, pag.1-5, (1991).
- 2.- Brasler John et.al., Materials Packaging encyclopedia, vol.3, pag.18-32, (1989).
- 3.- Carey D.A. and Bradley P. Smith, Material characterization and thermoforming of polyethylene film for electrical insulation. Plastics film and sheeting, 4, 260-275, (1988).
- 4.- Edith A. Turi, Thermal characterization of polymeric materials Academic Press Inc. pag. 46-53, (1981).
- 5.- Greg.Erickson, "BLISTERS". Special report. Packaging, august, 1989.
- 6.- H.G. Britton. THERMOFORMING AND FABRICATION, 199-225.
- 7.- INFRARED SPECTROSCOPY ATLAS FOR THE COATINGS INDUSTRY. Infrared Spectroscopy Committee. 1980.
- 8.- James E. Mark, Adi Eisenberg, et.al. Physical properties of polymer. Ed. American Chemical Society, pag. 55-58, (1984).
- 9.- J. Koros William. Barrier polymers and structures. Ed. American Chemical Society, pag. 1-2, (1989).
- 10.- Larson Melissa. Medical device packaging meets cost and use demands. Packaging, 2, 38-41, (1989).
- 11.- Uribe Velazco Miguel, Pierre Y. Mehrenberg. Los polímeros. Síntesis y caracterización. Ed. Limusa, pag. 139, 142, (1980).

- 12.- MODERN PLASTICS ENCYCLOPEDIA. 63 (10 A), 403, 423. (1986).
- 13.- "New pet yields better Blisters" Packaging, 7, 35, (1989).
- 14.- PERKIN-ELMER, Instructions manual model DSC-4, chap.2, 5, 6, (1984).
- 15.- R. A. Day Jr. A. L. Underwood. Quantitative analysis, Prentice Hall, 5 th. ed. pag. 19-25, (1986).
- 16.- R. Askeland Donald, La ciencia e ingeniería de los materiales Ed. Iberoamericana, pag. 97-100, (1990).
- 17.- R. M. Ogorkiewicz, Thermoplastics: Effects of processing Ed. ILIFFE pag. 199-204, (1969).
- 18.- Sacharow S. and Griffin C.R., Principles of food packaging. The AVI publishing company Inc. 40-42, (1980).
19. T. Conley Robert, Espectroscopía infrarroja, Ed. Alhambra pag. 25-27, (1980).
- 20.- USP XXII. The united States Pharmacopeia Official from January 7, 8-9, (1990).
- 21.- William P. Breennan. Thermal analysis application study. Perkin-Elmer Corp. (1973).

APPENDICE

POLIETILEN TEREFTALATO

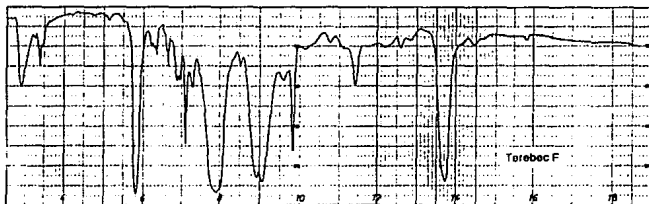
En el espectro de infrarojo de este polímero que se muestra en la Figura I se observa que existe una banda en la zona de 3100 cm^{-1} debida a la vibración del enlace C-H insaturado, lo que se confirma a 1640 y 1600 cm^{-1} , la absorción a 1490 cm^{-1} indica que probablemente esa insaturación provenga de un anillo aromático.

Existe vibración del enlace C-H insaturado confirmado también a 740 y 710 cm^{-1} .

Se observa la presencia de CH_3 y CH_2 en la cadena del polímero debido a las bandas que se forman a 2920 y 2890 cm^{-1} .

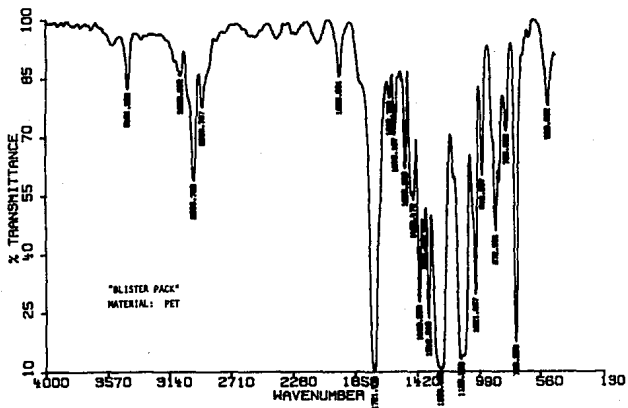
En 1730 cm^{-1} existe una banda ocasionada por el estiramiento de C=O, correspondiente al grupo éster. La presencia del grupo éster en la molécula del polímero es confirmada a 1285 y 1120 cm^{-1} por el estiramiento del carbonilo.

Lo anterior confirma que el espectro corresponde a poliéster, además, el espectro es comparado con un espectro de infrarojo de referencia de PET, no se observa diferencia alguna, por lo que el material de la lámina y el del "Blister pack" es PET.



Referencia

Manufacturer: Dr. Beck & Co.
 Composition: polyester from terephthalic acid, glycerol
 and ethylene glycol



Muestra: "Blister pack"

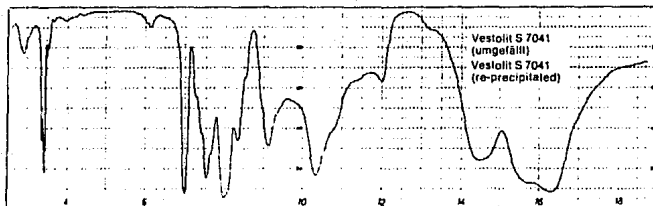
Figura I. Espectro de infrarojo de PET

CLORURO DE POLIVINILO

En el espectro de infrarojo para éste polímero que se muestra en la Figura II se observa que existe vibración C-H por el enlace de tipo saturado, ya que aparecen bandas a 2970, 2910 y 2860 cm^{-1} que son confirmados en la zona de 1425 y 1430 cm^{-1} para metilos y metilenos, desplazados un poco por el efecto atrayente del cloro en la molécula.

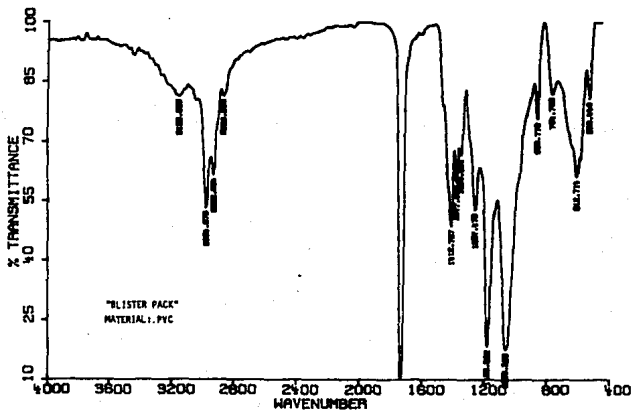
En 1100 cm^{-1} aparece un estiramiento de C-C correspondiente al grupo vinilo. Lo que es característico del PVC es absorción en las bandas centradas en 690, 640 y 615 cm^{-1} , debido al enlace C-Cl.

La discusión anterior, sugiere que el polímero es PVC, además se comparó este espectro con un patrón de PVC, no encontrándose diferencia alguna, por lo que el material de la película y el del "Blister pack" es PVC.



Referencia

Manufacturer: CWH
 Corporation: polyvinyl chloride (suspension polymerized)
 type: thermoplastic material



Muestra: "Blister pack"

Figura II. Espectro de infrarojo de PVC