



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA

**CARACTERIZACION DE LAS
PROPIEDADES MECANICAS Y TERMICAS
DEL COPOLIMERO POLITEREFTALATO
DE ETILENO (PET)/POLI-2,6-NAFTALATO
DE ETILENO (PEN), VIA INYECCION
REACTIVA.**

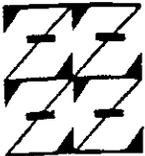
T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A
ANA LUISA GOMEZ PEREZ**

**ASESOR: DR. OCTAVIO MANERO BRITO.
SUPERVISOR: M. EN C. ROSA MA. CORONA FLORES.**

U N A M
F E S
Z A R A G O Z A



LO HERANO ES
DE NUESTRA INFLUENCIA

MEXICO, D.F. A 30 DE JUNIO DEL 2000

26446



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
*ZARAGOZA***

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/014/2000

Asunto: Asignación de Jurado

ALUMNA: ANA LUISA GOMEZ PEREZ
P r e s e n t e.

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	I.Q. Alejandro Rogel Ramírez
Vocal:	Dr. Octavio Manero Brito
Secretario:	M. en C. Roberto Mendoza Serna
Suplente:	Q. José Nuñez Flores
Suplente:	M. en C. Néstor Noé López Castillo

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARÉ EL ESPIRITU"
México, D. F., **15 de Mayo** del 2000.

ING. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ
JEFE DE LA CARRERA

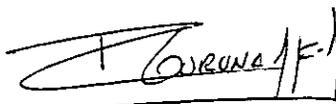
JURADO ASIGNADO:

Presidente: I.Q. Alejandro Rogel Ramírez
Vocal: Dr. Octavio Manero Brito
Secretario: M. en C. Roberto Mendoza Serna
Suplente: Q. José Nuñez Flores
Suplente: M. en C. Néstor Noé López Castillo

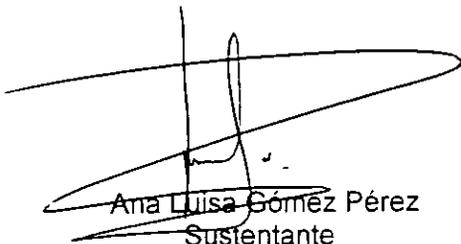
El presente trabajo se desarrollo en el Instituto de Investigaciones de Materiales de la Universidad Autónoma de México y en la Facultad de estudios superiores Zaragoza.



Dr. Octavio Manero Brito
Asesor



M. en C. Rosa María Corona Flores
Supervisor técnico



Ana Luisa Gómez Pérez
Sustentante

A Dios.

A mi Padre (†), por haberme inculcado el amor al trabajo y a la superación, por haber creído y confiado siempre en mi, donde quiera que estés; esto es especialmente para ti.

A mi Madre por su apoyo y cariño.

A Arturo, gracias por tu paciencia, apoyo, comprensión y amor durante todos estos años; te amo.

A mis hermanos (Irais, Pablo, Juan, Marcial y José Luis), por su apoyo y comprensión.

A mis profesores y asesores (Dr. Octavio Manero y M. en C. Rosa Ma. Corona), que contribuyeron en mi formación profesional.

A los investigadores del I.I.M. (Dr. Antonio Sánchez, Q. Carmen Vázquez, M. en C. Alfredo Maciel, Dr. Dmitri Likhatchev, M. en C. Rubén Gabiño, Lic. Miguel Angel Canseco, I.Q. Leticia Baños, por su aportación a este trabajo.

A todos mis familiares y amigos.

Con agradecimiento y cariño

Ana Luisa Gómez Pérez.

ÍNDICE GENERAL

	Pag.
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES	
2.1 Homopolímero de Poli-tereftalato de etileno (PET).	3
2.2 Homopolímero de Poli-naftalato de etileno (PEN).	4
2.3 Propiedades de PET y PEN.	5
2.4 Reacción de transesterificación PET/PEN.	6
2.5 Mezclas de PET con otros polímeros.	7
2.5.1 Copolímeros de PET/Policarbonato (PC).	8
2.5.2 Copolímero de PET/Poli-butilen-tereftalato(PBT).	8
2.6 Copolímeros de PET/PEN.	11
2.6.1 Mezclas de PET/PEN vía solución (Reacción por Calorimetría Diferencial de Barrido) (CDB).	13
2.6.2 Copolímeros de PET/PEN vía procesamiento reactivo.	15
2.7 Técnicas de caracterización.	17
2.7.1 Técnica de espectroscopia en el infrarrojo (IR).	17
2.7.2 Técnica de resonancia magnética nuclear (RMN-H ¹).	18
2.7.3 Miscibilidad y cristalinidad de los copolímeros PET/PEN.	20
2.7.4 Viscosimetría.	21
2.7.5 Pruebas mecánicas (tensión).	22
CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
3.1 Desarrollo experimental.	23
3.1.1 Materiales.	23
3.1.2 Equipo.	24
3.2 Caracterización de los polímeros de PET y PEN.	25
3.2.1 Caracterización térmica.	25
3.2.2 Moldeo por inyección reactiva de los polímeros de PET y PEN.	25
3.2.3 Temperatura de deflexión al calor (TDC).	26
3.2.4 Resonancia magnética nuclear (RMN-H ¹).	26
3.2.5 Espectro en el infrarrojo (IR).	26
3.2.6 Determinación de la viscosidad intrínseca (η).	26
3.2.7 Pruebas mecánicas (Tensión).	27
3.3 Obtención de los copolímeros de PET/PEN, vía inyección reactiva.	28
3.4 Caracterización de los copolímeros de PET/PEN.	29
3.4.1 Caracterización térmica.	29
3.4.2 Temperatura de deflexión al calor (TDC).	29

ÍNDICE GENERAL

	Pag.
3.4.3 Determinación del porcentaje de transesterificación de los copolímeros de PET/PEN por RMN- H^1	30
3.4.4 Espectroscopia en Infrarrojo (IR).	30
3.4.5 Determinación de la viscosidad intrínseca (η).	30
3.4.6 Pruebas mecánicas (tensión).	30
CAPITULO IV. RESULTADOS	31
4.1. Caracterización de los polímeros de PET y PEN.	31
4.1.1 Caracterización térmica.	31
4.1.2 Cristalinidad.	36
4.1.3 Resultados de temperatura de deflexión al calor (TDC).	38
4.1.4 Resultados de resonancia magnética nuclear (RMN- H^1).	38
4.1.5 Resultados de espectroscopia en el infrarrojo (IR).	40
4.1.6 Resultados de viscosidad intrínseca y pesos moleculares.	41
4.1.7 Resultados de pruebas mecánicas de tensión.	44
4.2. Caracterización de los copolímeros de PET/PEN.	48
4.2.1 Resultados de resonancia magnética nuclear (RMN- H^1).	49
4.2.2 Reacción de transesterificación	49
4.2.3 Resultados de viscosidad intrínseca.	59
4.2.4 Caracterización térmica.	61
4.2.5 Cristalización.	66
4.2.6 Resultados de temperatura de deflexión al calor (TDC)	67
4.2.7 Resultados de pruebas mecánicas (tensión).	68
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	72
5.1. Conclusiones.	73
5.2. Recomendaciones	74
APÉNDICE.	75
Apéndice A. Termogramas de caracterización térmica.	76
Apéndice B. Espectros de Rayos X (RX).	83
Apéndice C. Resonancia Magnética Nuclear de H^1 .	86
Apéndice D. Gráficas Esfuerzo vs Deformación.	91
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Fig. 2.1 Estructura química del poli-(tereftalato de etileno) (PET).	3
Fig. 2.2 Estructura química del poli-(2,6- naftalato de etileno) (PEN).	4
Fig. 2.3 Reacción de transesterificación entre el poli-(tereftalato de etileno) (PET) y poli-(2,6-naftalato de etileno) (PEN).	6
Fig. 2.4 Esquema del equipo de inyección reactiva.	7
Fig. 2.5 Grado de transesterificación de los poliésteres PET/PBT 60/40% peso a diferentes tiempos de residencia en el extrusor.	9
Fig. 2.6 Peso molecular promedio de los poliésteres PET/PBT 60/40% peso a diferentes tiempos de residencia en el extrusor.	10
Fig. 2.7 Viscosidad intrínseca contra tiempo para las mezclas PET/PBT 75/25 % peso adicionando 0%, 1% y 2% de fosfito de trifenilo.	11
Fig. 2.8 Procesamiento reactivo de PET/PEN vs síntesis.	12
Fig. 2.9 Mezcla PET/PEN 50/50 % peso llevada a cabo en solución, la reacción se hizo por CDB: a) Viscosidad intrínseca, b) peso molecular aparente en función del tiempo de reacción	13
Fig. 2.10 Espectro de H^1 de las mezclas de PEN/PET (50/50 % peso) a 280 °C con un equipo de RMN H^1 de 500 MHz.	15
Fig. 2.11 Espectro de RMN H^1 del copolímero de PET/PEN.	18
Fig. 4.1 Termograma de análisis termogravimétrico del PET.	32
Fig. 4.2 Termograma de análisis termogravimétrico del PEN.	33
Fig. 4.3 Termograma de calorimetría diferencial de barrido del PET.	34
Fig. 4.4 Termograma de calorimetría diferencial de barrido del PEN.	35
Fig. 4.5 Espectro de rayos X utilizado para determinar el porcentaje de cristalinidad del PET.	37
Fig. 4.6 Espectro de rayos X utilizando para determinar el porcentaje de cristalinidad del PEN.	37

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Fig. 4.7 Espectro de RMN -H ¹ de PET.	39
Fig. 4.8 Espectro de RMN -H ¹ de PEN.	39
Fig. 4.9 Espectro de infrarrojo (IR) para PET.	40
Fig. 4.10 Espectro de infrarrojo (IR) para PEN.	41
Fig. 4.11 Peso molecular (Mn) de PET y PEN a diferentes tiempos de procesamiento .	44
Fig. 4.12 Gráfica esfuerzo vs deformación de PET.	46
Fig. 4.13 Gráfica esfuerzo vs deformación de PEN.	47
Fig. 4.14 Espectro de RMN H ¹ para la mezcla física (56/44% mol) de PET / PEN realizada a temperatura ambiente.	50
Fig. 4.15 Espectro de RMN-H ¹ para el copolímero mezcla PET/PEN 56/44 % mol, obtenida por procesamiento reactivo a 300 °C.	51
Fig. 4.16 Gráfica % mol de PEN vs % de transesterificación realizadas por inyección reactiva a 300 °C.	52
Fig. 4.17 Espectro de RMN H ¹ de copolímero PET/PEN (75/25 mol) obtenido por inyección reactiva a 300 °C a un tiempo de residencia de 6 minutos.	53
Fig. 4.18 Espectro de RMN-H ¹ de copolímero PET/PEN 92/8 % mol obtenido por inyección reactiva a 300 °C con un tiempo de residencia de 6 minutos.	54
Fig. 4.19 Grado al azar (B) de los copolímeros de PET/PEN a diferentes concentraciones, obtenidas por inyección reactiva a una temperatura de 300 °C.	58
Fig. 4.20 Gráfica longitud de secuencia de PET (Ln de PET) vs tiempo (min) para diferentes concentraciones PET/PEN obtenidas a 300 °C por inyección reactiva.	59
Fig. 4.21 Termogramas de las mezclas de PET/PEN preparadas por solución.	62

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Fig. 4.22 Termograma de CDB del copolímero PET/PEN 92/8% mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.	63
Fig. 4.23 Termograma de ATM del copolímero PET/PEN 75/25 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos	64
Fig. 4.24 Termograma de CDB del copolímero PET/PEN 56/44 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.	65
Fig. 4.25 Espectro de rayos X para el copolímero de PET/PEN 92/8 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.	66
Fig. 4.26 Espectro de rayos X para el copolímero de PET/PEN 75/25 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.	67
Fig. 4.27 Resultados de temperatura de deflexión al calor bajo carga de los copolímeros de PET/PEN a 300 °C, por inyección reactiva.	67
Fig. 4.28 Resultados de propiedades mecánicas.	69
Fig. 4.29 Gráfica esfuerzo vs deformación del copolímero PET/PEN 92/8 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.	70
Fig. 4.30 Gráfica esfuerzo vs deformación del copolímero PET/PEN 75/25 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.	71

ÍNDICE DE TABLAS

	Pag
Tabla 2.1 Propiedades comparativas PET y PEN.	5
Tabla 2.2 Diseño experimental de las mezclas PET/PEN.	16
Tabla 3.1 Características de PET proporcionado por Celanese.	23
Tabla 3.2 Características de PEN proporcionado por Eastman.	23
Tabla 3.3 Características del Cloroformo (Aldrich).	24
Tabla 3.4 Condiciones de moldeo por inyección.	25
Tabla 3.5 Concentraciones de los copolímeros de PET/PEN.	28
Tabla 3.6 Condiciones de moldeo por inyección de las mezclas de PET/PEN.	28
Tabla 4.1 Resultados de ATG de PET y PEN.	32
Tabla 4.2 Resultados de CDB de PET y PEN.	35
Tabla 4.3 Resultados de porcentaje de cristalinidad determinada por CDB.	36
Tabla 4.4 Resultados del porcentaje de cristalinidad calculado por rayos X.	36
Tabla 4.5 Resultados de TDC de PET y PEN.	38
Tabla 4.6 Resultados de RMN -H ¹	38
Tabla 4.7 Resultados de IR para PET y PEN.	40
Tabla 4.8 Resultados de Viscosidad intrínseca (η).	41
Tabla 4.9 Viscosidades intrínsecas (η) de PET y PEN, reportados en la bibliografía.	42
Tabla 4.10 Resultados de viscosidad intrínseca (η) después de ser procesado en la inyectora.	42
Tabla 4.11 Resultados de viscosidad intrínseca (η) después de procesado en la cámara de mezclado bambury.	43

ÍNDICE DE TABLAS

	Pag
Tabla 4.12 Resultados experimentales de pruebas mecánicas de tensión para PET y PEN.	44
Tabla 4.13 Propiedades mecánicas reportadas en la literatura ⁸ para PET y PEN puros.	45
Tabla 4.14 Tiempos de permanencia en el molde y tiempos de residencia utilizados para realizar las diferentes concentraciones de los copolímeros de PET/PEN.	48
Tabla 4.15 Señales de RMN -H ¹ para el copolímero PET/PEN a una concentración de 56/44 % mol.	49
Tabla 4.16 Señales de RMN-H ¹ para el copolímero PET/PEN 50/5% peso.	49
Tabla 4.17 Resultados de % de transesterificación para los copolímeros de PET/PEN a diferentes concentraciones y tiempos de residencia (minutos).	52
Tabla 4.18 Deltas de transesterificación para los copolímeros PET/PEN, obtenidos por inyección reactiva a 300 °C.	54
Tabla 4.19 Resultados de % de transesterificación obtenidos por Stewart en el extrusor a 305 °C ²⁸ .	55
Tabla 4.20 Resultados de porcentaje de transesterificación para la cámara de Mezclado realizados a una temperatura de 280 °C.	56
Tabla 4.21 Cálculo de la microestructura (B) para los copolímeros PET/PEN a diferentes concentraciones, vía inyección reactiva a 300 °C.	57
Tabla 4.22 Resultados de viscosidad intrínseca (η).	59
Tabla 4.23 Resultados de Tg teórica y Tg experimental, para los copolímeros de PET/PEN.	63
Tabla 4.24 Resultados de Tg experimental para el copolímero PET/PEN 75/25 %mol a diferentes tiempos de residencia.	64

ÍNDICE DE TABLAS

	Pag	
Tabla 4.25	Resultados de Tg experimental para el copolímero PET/PEN 56/44% mol a diferentes tiempos de residencia.	65
Tabla 4.26	Resultado del porcentaje de cristalinidad, calculado por rayos X.	66
Tabla 4.27	Resultados de temperatura de deflexión al calor bajo carga, para los copolímeros de PET/PEN a diferentes concentraciones y tiempos de residencia.	68
Tabla 4.28	Resultados de pruebas mecánicas de los copolímeros de PET/PEN vía procesamiento reactivo a 300 °C.	68

OBJETIVO.

Estudiar el efecto de la reacción de transesterificación entre el poli-(tereftalato de etileno) PET y poli-(2,6-nafalato de etileno) PEN, en las propiedades mecánicas (tensión) y térmicas del copolímero PET/PEN obtenido mediante el procesamiento reactivo, variando las concentraciones iniciales de los polímeros de PET y PEN, así como también los tiempos de residencia en la inyectora.

1. INTRODUCCIÓN.

El uso de polímeros en la manufactura de envases para alimentos ha tenido un crecimiento importante en los últimos años, requiriendo con ello nuevas características respecto a los materiales. Uno de estos es el poli-(tereftalato de etileno) (PET), el cual es un polímero ampliamente utilizado como plástico de ingeniería, uno de sus principales usos es en empaques de alimentos y envases (botellas para bebidas carbonatadas, aceites, shampoos, detergentes). Por esto, una de las propiedades importantes para estos usos es la transparencia y las propiedades de impermeabilidad a los gases, tales como O_2 y CO_2 .

Un nuevo polímero con aplicaciones análogas a las de PET es el poli-(2,6- naftalato de etileno) (PEN), el cual tiene excelentes propiedades, entre las que destaca la permeabilidad al oxígeno la cual es aproximadamente de $1.7 \text{ cm}^3 \text{ ml/in}^2$, siendo cinco veces menor a la que presenta el PET, dando como resultado que los alimentos que estén contenidos en envases elaborados con el polímero de PEN no pierdan sus propiedades organolépticas (sabor y olor). El PEN se usa también en la elaboración de envases de dentífricos, en los cuales la propiedad de permeabilidad se hace presente para prevenir la adsorción de los ingredientes activos de estos productos, así como su protección de los rayos UV durante su exposición. La desventaja del PEN es que es bastante más caro (11 USD/Kg) que el PET (1.19 USD/Kg), por lo que su uso se ve limitado.

El PEN tiene una temperatura de fusión (T_m) 37°C más alta que el PET (PEN 281°C , PET 244°C), y una temperatura de transición vítrea (T_g) 55°C más alta que la del PET (PEN 125°C , PET 74°C), esta propiedad es la que le permite al PEN el llenado en caliente a temperaturas de 100°C y los envases pueden ser retornables para un lavado en caliente. En base a lo anteriormente expuesto, resulta atractivo combinar los aspectos económicos del PET con las propiedades del PEN a través de la inyección reactiva, en la cual se puede llevar a cabo reacciones de modificación química de polímeros, mediante reacciones de policondensación utilizando a la inyectora como un reactor.

Esto da lugar a la reacción de transesterificación que hay entre los 2 polímeros, lo que genera un copolímero, con moléculas de PET y PEN. En este trabajo se estudió la influencia de la reacción de transesterificación en las propiedades térmicas y mecánicas de los copolímeros de PET/PEN, variando las concentraciones iniciales de los polímeros y tiempos de residencia. Esto se realizó mediante procesamiento reactivo en la inyectora y en cámara de mezclado.

El resultado que se obtuvo para los polímeros puros es que el PET se degrada más fácilmente a pesar de presentar un peso molecular inicial mayor (32,162 g/mol), mientras que el PEN presentó un peso molecular inicial de 24,538 g/mol presentó una degradación menor. La viscosidad y el peso molecular de ambos compuestos disminuye, debido a las condiciones de procesamiento (tiempo, temperatura, esfuerzo mecánico, atmósfera de procesamiento y secado), tal como se reporta en la literatura.^{7,24,25,28 y 32}

Por otra parte se observó que la reacción de transesterificación es inducida por la temperatura y tiempo de procesamiento. El efecto de la concentración de PEN en la mezcla se ve reflejado en un incremento del porcentaje de transesterificación del 6-9% para las muestras obtenidas por inyección reactiva y de un 3 a un 5%, de incremento en la reacción para las muestras obtenidas en la cámara de mezclado. Este incremento concuerda con los datos de Stewart, donde las muestras son procesadas en un extrusor monohusillo²⁸.

En la literatura se muestra que cuando la reacción es llevada a cabo por calorimetría diferencial de barrido (CDB) en ausencia de trabajo mecánico (mezclado) aumenta el peso molecular (M_n), al incrementar la reacción de transesterificación. Por otra parte al comparar los resultados de la reacción de transesterificación obtenidos por procesamiento reactivo con los resultados obtenidos en la cámara de mezclado Bambury bajo las mismas condiciones (concentración, temperatura, tiempo de residencia), se observa que el porcentaje de transesterificación es 50% mayor al que se obtiene por (CDB). Esto indica que la forma en la que se lleve a cabo la reacción influye en la evolución de la misma así como también en la degradación del material.

En lo que se refiere a la microestructura del copolímero PET/PEN, se observa una configuración al azar conforme aumenta el tiempo de procesamiento debido al incremento de la reacción de transesterificación.

Las propiedades mecánicas no se ven mejoradas de manera significativa, probablemente por la excesiva degradación que sufren los materiales durante el procesamiento.

2. ANTECEDENTES.

2.1 Homopolímero de PET.

El poli-(tereftalato de etileno) es un derivado del tereftalato de dimetilo (TDM) o el ácido tereftálico (ATP) y tiene la siguiente estructura general:

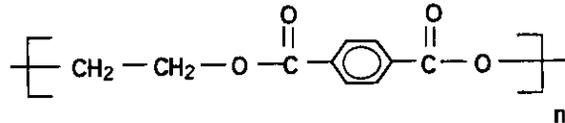


Fig. 2.1 Estructura química del poli-(tereftalato de etileno) (PET).

El PET se produce, en los siguientes grados (aplicaciones): resina grado envase y película de poliéster

Los diferentes grados se diferencian por su viscosidad intrínseca y por su peso molecular. La mayor parte de los termoplásticos de ingeniería, incluyendo esta resina, se convierten en producto final mediante moldeo por inyección, de esta forma sus propiedades de flujo (en el fundido) son importantes para su uso. Las aplicaciones de extrusión, para producción de envase, película, hoja y filamento van en aumento. La demanda de polímeros como el PET cada año se incrementa no sólo a nivel mundial, sino también a nivel nacional. Su producción mundial en 1990 fue de 10 millones de ton¹ y actualmente a nivel nacional es de 342,000 ton/año². El mejoramiento de alguna de sus propiedades, hace su uso más atractivo dando origen a nuevos productos con mejores propiedades, además de utilizarse también en forma de fibras, películas y material para moldeo. La ventaja del PET es que es un material relativamente barato y su empleo es económicamente atractivo.

Como plástico, la resina de PET posee mayor dureza que las poliolefinas, manteniendo cierto grado de ductibilidad. Anteriormente, el proceso de la cristalización del PET era muy lento, hasta que Du Pont desarrolló una nueva formulación para lograr una cristalización más rápida, lo que permitió a esta compañía introducirlo en Estados Unidos en 1978 bajo el nombre comercial de Rynite³. En general al PET se le agregan tres tipos de sustancias: un agente nucleante para promover una cristalización uniforme y rápida, o bien materiales orgánicos (diglicóteres de alto o bajo peso molecular, polialquilenglicoles o diepóxidos cíclicos), que modifican la estructura química del polímero o materiales (como fibra de vidrio) que refuerzan la estructura de los objetos moldeados. Los agentes nucleantes son sólidos inorgánicos, tales como óxidos de metal (óxido de manganeso), metales (cobre o antimonio), sales metálicas (carbonato de calcio o silicato de aluminio) y otros materiales (grafito, polvo de vidrio, etc). El PET grado ingeniería se refuerza en forma similar a las resinas de poli-(tereftalato de butileno) (PBT).

2.2 Homopolímero de PEN

La síntesis del poli-(2,6-naftalato de etileno) se conoce desde 1948 ⁴. Sin embargo, existen muy pocas aportaciones en la literatura acerca de los detalles de su síntesis debido al alto costo de sus monómeros. En 1973 se empiezan a conocer más avances sobre este polímero y la posibilidad de comercializarlo por parte de Japón ⁵. Sin embargo, es hasta 1989 cuando este polímero empieza a ser comercializado. La capacidad de producción en 1992 fue de 5,800 ton/año y sus usos fueron muy específicos ⁵.

El PEN tiene buenas propiedades térmicas, mecánicas, impermeables y resistencia química superiores a las que presenta el PET. Por otra parte, el uso de PEN en la fabricación de rollos para cámaras fotográficas de 35 mm ha dado excelentes resultados, ya que las películas hechas con otros materiales convencionales simplemente no son lo suficientemente delgadas porque se sacrificaría la calidad de las fotografías, mientras que con el PEN, se pueden realizar sin problemas, debido a las propiedades mecánicas (alta resistencia a la tensión) de este polímero.

Otra aplicación es la fabricación de envases, debido a las buenas propiedades impermeables al O₂, CO₂ y vapor de agua, los cuales son 5 veces superiores a las del PET ^{5,6}. Debido a esto, este polímero puede ser utilizado para llenarse en caliente. El PEN también aporta protección contra la degradación de la luz UV. La estructura del PEN es la siguiente (Fig. 2.2):

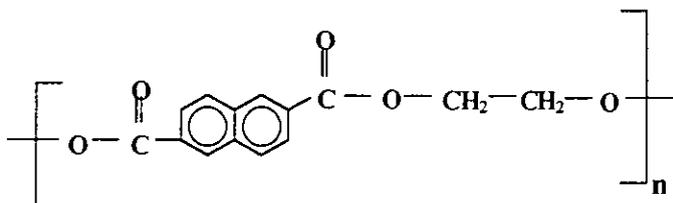


Fig. 2.2 Estructura química del poli-(2,6-naftalato de etileno) (PEN).

El PEN es una resina de condensación en la cual el anillo bencénico del ácido tereftálico del PET se ha sustituido por uno naftalénico que queda incluido en la columna vertebral de polímero.

Durante los dos últimos años, se ha reportado mucho en la literatura sobre el poli-(2,6-naftalato de etileno) (PEN), el cual es descrito como una resina promisorio y de un alto desempeño para empaques moldeados por soplado. Entre estos se encuentran los constructores de maquinaria para moldeado por soplado y procesadores de esta área, tales como Krupp Corpoplast y Aoki ⁷.

La parte de naftaleno en el PEN despliega una serie de propiedades importantes. Esta característica le da una mayor rigidez a la molécula, expresada en el módulo mecánico; lo que a su vez tiene consecuencias muy importantes en sus propiedades físicas y químicas. El PEN ofrece una barrera de impermeabilidad al oxígeno que es 5 veces menor a la del PET; igualmente la barrera al CO₂ es mejor. La resistencia térmica más alta la hace apropiada para operaciones de llenado en caliente, así como la esterilización a temperaturas de 100 °C, lo que permite realizar una disminución en el espesor de la pared con el consecuente ahorro de materia prima. Una mejor impermeabilidad a la transmisión de luz ultravioleta lo hace más apto para aplicaciones especiales y la menor evolución de contaminantes lo hacen un material más apropiado para embotellar líquidos susceptibles a los cambios organolépticos ⁸.

2.3 Propiedades de PET y PEN.

En la tabla 2.1, se muestran algunas de las principales propiedades físicas y químicas del PET y PEN ⁶⁻⁹.

Tabla 2.1 Propiedades comparativas de PET y PEN.

Propiedad	PET	PEN
Módulo (Kg/m ²)	1,200	1,800
Vicat (°C)	83	127
Impacto Izod (J/m)	53	44
Densidad(g/ml)	1.39	1.36
Tenacidad (g/d)	9	10
Temperatura de transición vítrea(°C)	74	125
Temperatura de fusión	230	270
Permeabilidad al O ₂ [cm ³ /(m ² dia atm.)]	5	1
Resistencia a la Hidrólisis (h)	50	200
Módulo de Young (MPa)	3,800	5,000
Esfuerzo a la tensión (MPa)	190	265
Elongación a la ruptura (%)	140	80
Encogimiento Térmico (150 °C, %)	1.5	0.9
Resistencia a la tensión (Kg/m ²)	40	60

Debido a las buenas propiedades que presenta el PEN en general, es muy utilizado en la manufactura de envases para bebidas carbonatadas. Otra propiedad importante es que presenta un alto módulo de Young, una excelente estabilidad dimensional, tenacidad, resistencia química. Los envases fabricados con copolímeros que contengan PEN, pueden ser reciclados más veces sin que pierda sus propiedades mecánicas ⁶. La desventaja del PEN es que es mucho más caro (11 USD/kg) que el PET (1.19 USD/kg), por lo que su uso es limitado ¹⁰.

2.4 Reacción de transesterificación PET/PEN.

La transesterificación es un término general utilizado para describir los cambios que ocurren en una reacción que se lleva a cabo entre un éster y un alcohol. Dentro del proceso de transesterificación las mezclas primero se convierten en copolímeros en bloque y finalmente se transforman en copolímeros al azar. El proceso es complejo y competitivo, y por la variedad de condiciones experimentales se pueden obtener microestructuras diversas. La transesterificación en mezclas de poliésteres depende fuertemente de su compatibilidad inicial y de las condiciones de mezclado. Esto incluye la temperatura, el tiempo de secado, el tiempo de mezclado, método de preparación, viscosidad intrínseca, punto de fusión, peso molecular, concentración, la presencia de catalizadores y estabilizadores ¹¹.

Para el caso de la temperatura, la reacción de transesterificación se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura de 270-310 °C. Conforme se aumenta la temperatura, el porcentaje de transesterificación se incrementa, favoreciendo la formación de estructuras al azar, en sustancias miscibles, parcialmente miscibles o inmiscibles ¹¹.

La reacción de transesterificación que se lleva a cabo entre los polímeros de PET/PEN se muestra en la fig. 2.10.

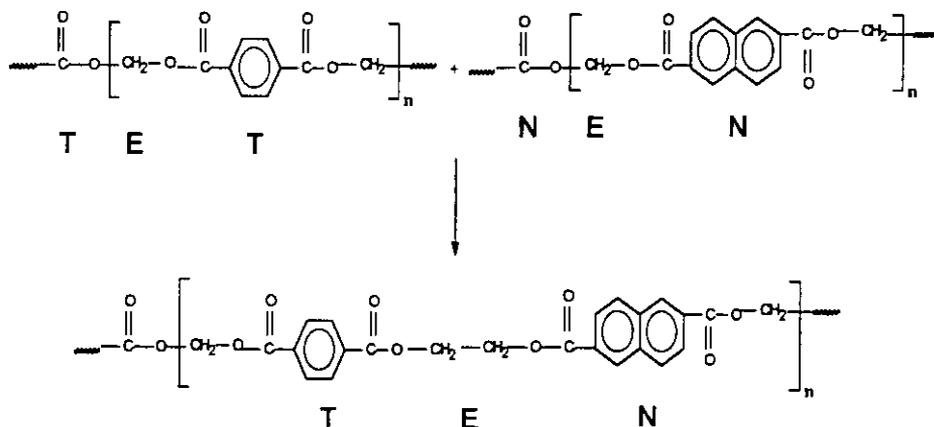


Fig. 2.3 Reacción de transesterificación entre el poli-(tereftalato de etileno) (PET) y poli-(2,6-naftoato de etileno) (PEN).

2.5 Mezclas de PET con otros polímeros.

Aunque las mezclas de polímeros (homopolímeros y copolímeros) cubren todavía una pequeña fracción del mercado de los termoplásticos, su venta a nivel mundial ha experimentado un rápido crecimiento. Las propiedades resultantes de estos materiales los hacen deseables como plásticos de ingeniería, cubriendo aplicaciones que no tienen los plásticos de ingeniería virgen o inclusive sus grados modificados con fibra de vidrio u otros aditivos.

En el caso de las mezclas del PET, se ha analizado la posibilidad de realizar mezclas con otros polímeros tales como el poliolefinas, fenoxi, poliamidas (PA), poli(tereftalato de butileno) (PBT) y el poli(carbonato) (PC), entre otros. Dichas mezclas se han realizado con el fin de mejorar las propiedades con las que actualmente cuenta el PET y así darle mayores aplicaciones a este polímero. Estas mezclas han sido estudiadas tanto por sus aplicaciones industriales y por interés científico. Varias mezclas de poliésteres y otros productos comerciales como el PC/PET y PBT/PET son empleadas para la fabricación de partes de automóviles³.

Con respecto a la obtención de las mezclas, la mayor parte de éstas se han realizado mediante los siguientes sistemas:

- 1 -Por solución (Disolviendo los materiales en un solvente en común).
- 2 -Extrusión reactiva (Utilizando al extrusor como un reactor)
- 3 -Inyección reactiva (Utilizando la inyectora como un reactor)

A nivel industrial se utiliza la extrusión e inyección reactiva (ver figura 2.4), ya que en ambos sistemas se pueden manejar diferentes temperaturas y velocidades (velocidades de corte), para poder obtener una mejor homogenización en los copolímeros, además de que son menos complicadas y por ende más rápidas de obtener.

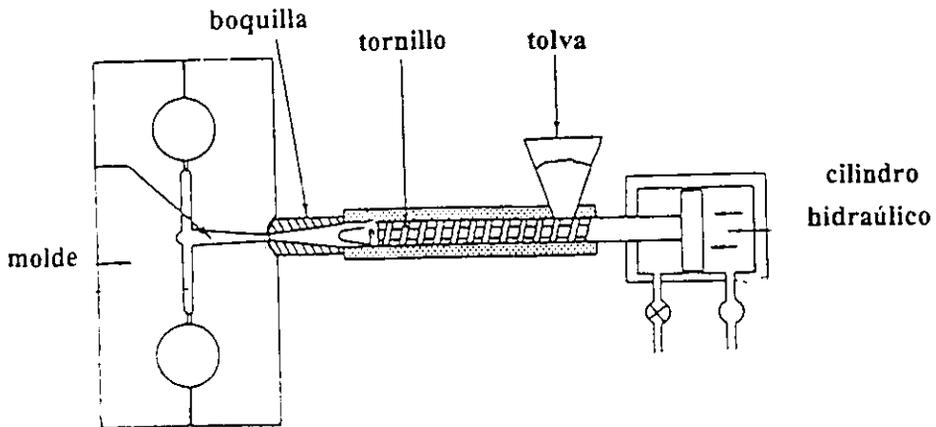


Fig. 2.4 Esquema del equipo de inyección reactiva.

2.5.1 Copolímero de PET/ PC.

Dentro de los copolímeros de PET con otros polímeros, sobresalen por el número de investigaciones, los copolímeros de PET/PC y PET/PBT. Estos poliésteres presentan puntos de fusión cercanos y esto permite que se pueda llevar a cabo la reacción en estado fundido por medio de extrusión reactiva. En el primer caso (PET/PC) el copolímero se realiza para lograr una mayor transparencia, mientras que para el segundo caso (PET/PBT), el copolímero se hace por cuestiones económicas, debido a que la resina de PBT tiene un precio más elevado que el PET ¹¹.

Algunos investigadores tales como Barlow et al ¹², han estudiado que en la fusión de PC existe una sola temperatura de transición vítrea (T_g) para una composición entre el 60-70% de PET, mientras que a composiciones menores a este intervalo se obtienen dos valores para la T_g . Por lo que concluyeron que el PET y PC fueron completamente miscibles en la fase amorfa. Además, sugirieron que la reacción de intercambio ocurre entre el éster y grupos carbonato durante la fusión de la mezcla ^{12,13}.

Otros investigadores como Chen y Birley ¹⁴, prepararon esta misma mezcla de PET/PC en un extrusor a una temperatura de 290 °C. La microestructura del PET/PC fue estudiada por las técnicas de espectro en el infrarrojo (IR), calorimetría diferencial de barrido (CDB) y análisis dinámico mecánico (ADM), encontrando que la mezcla contiene dos fases amorfas sobre el mismo intervalo de composición. En este caso, el copolímero no fue miscible ni hubo reacción de transesterificación. Una conclusión similar de inmiscibilidad para el mismo sistema de PET/PC fue reportada también por Runt et al ¹⁵.

Además de los estudios antes mencionados, también se han realizado otras investigaciones con lo que respecta a la utilización de catalizadores para el sistema PET/PC. Tal es el caso de Ignatov et al ¹⁶, quienes reportaron en sus trabajos que el sistema PET/PC se ve afectado con la adición del catalizador de butóxido de titanio $Ti(OBu)_4$ a una concentración de 0.066% mol con respecto a las unidades de PET. Se observa que la reacción es más soluble en un menor tiempo. También estudiaron cómo los metales alcalinotérreos funcionan para compatibilizar a los copolímeros y concluyeron que conforme aumenta el número atómico de los metales su función al compatibilizar es mejor ¹⁷.

2.5.2 Copolímero de PET/PBT.

Algunas publicaciones que hablan de los copolímeros de PET/PBT expresan conclusiones contradictorias, acerca de la transesterificación. Tal es el caso de Stein et al ¹⁸, los cuales encontraron que dicho sistema presentaba una sola T_g para los copolímeros extruidos, sugiriendo que los componentes son compatibles en la fase amorfa. Además, también investigaron cómo la temperatura y el tiempo de procesamiento influyen en la reacción de transesterificación.

Por otra parte, también concluyen que la miscibilidad no fue una consecuencia de la transesterificación, debido a que los resultados obtenidos por los estudios realizados mediante las técnicas de rayos X (RX), calorimetría diferencial de barrido (CDB) y espectros de infrarrojo (IR), las cuales dieron información sobre la detección de cristales separados para los dos componentes, lo que implica una co-cristalización¹⁸.

Una prueba directa de la transesterificación entre los dos poliésteres (PET/PBT) a una concentración de 60/40 % peso), fueron obtenidos por extrusión reactiva¹⁹, a una temperatura de 260 °C, determinando los cambios químicos mediante la técnica de resonancia magnética nuclear.

Para este caso en particular, la transesterificación máxima alcanzada fue de 16 %. Posteriormente conforme transcurre el tiempo la transesterificación disminuye (ver la figura 2.5).

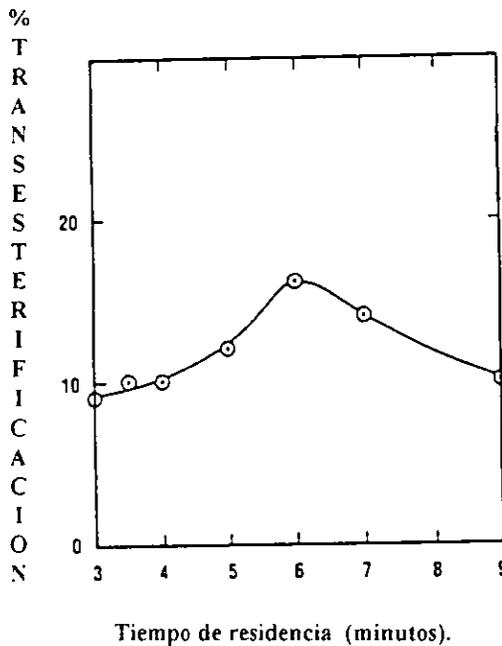


Fig. 2.5 Grado de transesterificación del copolímero PET/PBT 60/40% peso a diferentes tiempos de residencia en el extrusor.

Los investigadores reportan que esto se debe a los siguientes factores:

- La despolimerización del copolímero en presencia de humedad
- Alta temperatura de procesamiento
- Trabajo mecánico al que fue sometida la mezcla

Además, concluyeron que a mayor tiempo de residencia, el peso molecular (M_w) disminuye, como resultado de la despolimerización (degradación), como se muestra en la figura 2.6.

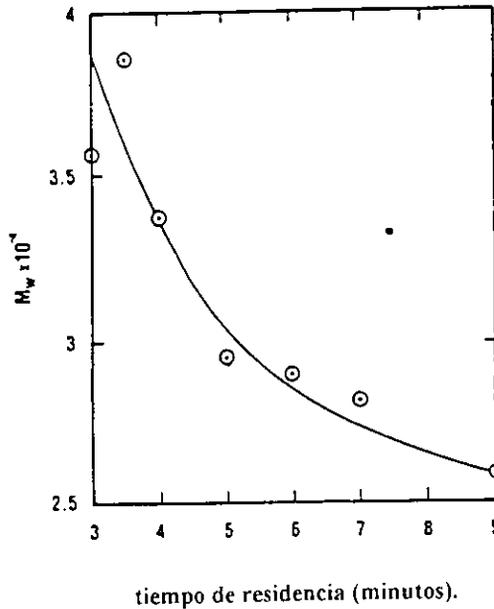


Fig. 2.6 Peso molecular promedio del copolímero PET/PBT 60/40 % peso a diferentes tiempos de residencia en el extrusor ¹⁹.

Otras investigaciones realizadas por Jacques Devaux et al ²⁰, utilizaron el mismo sistema PET/PBT, solo que a diferencia con las anteriores investigaciones, las mezclas se elaboraron en la cámara de mezclado y además se agregó butóxido de titanio (1050 ppm) como catalizador, con la finalidad de obtener un mayor grado de transesterificación. Se concluyó que el porcentaje de transesterificación se incrementa con el catalizador ²⁰. Por otra parte, también se experimentó con la adición del trifenil fosfito (0, 1, 2 y 5 % en peso) el cual tuvo un efecto en la disminución del porcentaje de transesterificación, pero un incremento en la viscosidad intrínseca de la mezcla en un tiempo aproximado de 10 min (Ver figura 2.7) ^{21,22, 23}.

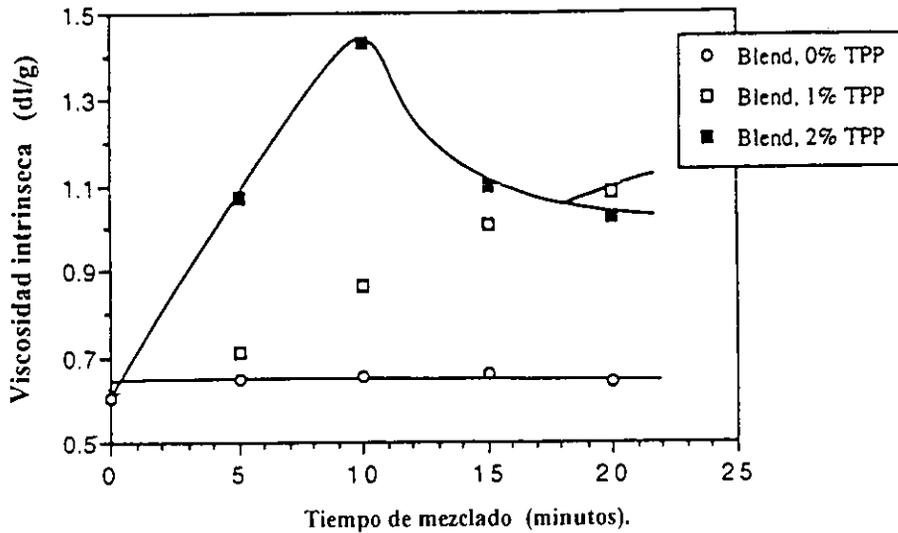


Fig. 2.7 Viscosidad intrínseca contra tiempo de mezclado para la mezcla PET/PBT de 75/25% peso, adicionando 0%, 1% y 2% de fosfito de trieno^{21, 22 y 23}.

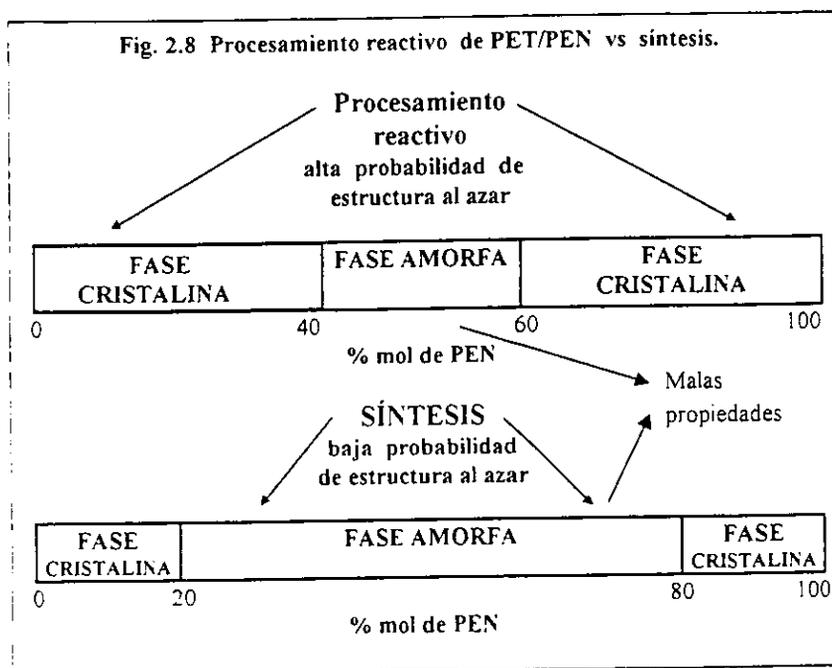
2.6 Copolímeros de PET/PEN.

A nivel de investigación se han realizado varios trabajos al respecto de los copolímeros de PET y PEN. Estos han tenido un gran auge desde principios de 1990. Algunas investigaciones han estudiado el copolímero de PET/PEN via síntesis^{24, 25 y 26} aunque también se han obtenido copolímeros PET/PEN via mezclado en estado fundido (procesamiento reactivo)^{7, 10, 27, 28}.

Algunos de los puntos que se deben de considerar para que exista un incremento en las propiedades son las siguientes

- La cristalinidad debe ser alta para lograr mejores propiedades mecánicas. Para ello se tomó en cuenta la composición de los polímeros en la síntesis o en la mezcla
- A altos contenidos de PEN en los copolímeros obtenidos por mezclas, existe la tendencia a perder la resistencia térmica ante la presencia de humedad en el material. Dicha tendencia disminuye cuando se incrementa la cristalinidad

- No existe la posibilidad de encontrar aplicaciones de alta resistencia a la temperatura para los copolímeros de PEN con contenidos de PET entre 20 y 80 % mol. Esto es debido a que el material es una resina amorfa en este intervalo de composiciones. El intervalo donde se observa un comportamiento amorfo es menor en los copolímeros obtenidos por mezclado.
- Mediante las mezclas vía procesamiento reactivo de PET/PEN, se obtiene una región en la cual el material es amorfo (entre un 38 a 62% mol de PEN), en este intervalo las propiedades del copolímero son malas, pero fuera de este intervalo las propiedades mecánicas y térmicas del copolímero mejoran además de obtener un copolímero a un bajo costo^{7,10}, favoreciendo también la permeabilidad de oxígeno y bióxido de carbono al incrementar el contenido de PEN en las mezclas.



En lo que se refiere a nivel industrial, el copolímero PET/PEN es producido por una compañía holandesa Skillpack²⁹. Esta compañía ha introducido una línea de envases para llenado en caliente, cuyos recipientes son elaborados con una mezcla de PET/PEN (se desconoce el proceso de producción). Estos envases entraron en el mercado europeo a principios de '97, pero el uso de este material es limitado debido a su alto precio (12 USD/Kg para compuesto PET/PEN obtenido por síntesis)¹¹.

Por otra parte la compañía japonesa Aoki, también fabrica la mezcla (4.36 USD/Kg para copolímeros PET/PEN obtenido por moldeo de inyección) Sin embargo, la disponibilidad de esta resina no es suficiente, pero a partir de 1999 al año 2000 un sistema confiable de abasto de resina será establecido, para el moldeo de mezclas con resinas de PEN¹⁰

2.6.1 Mezclas PET/PEN vía solución (reacción realizada mediante calorimetría diferencial de barrido).

La preparación de las mezclas vía solución consiste en disolver los polímeros en una mezcla de solventes. La mayoría de las investigaciones³⁰ reportan el sistema fenol/o-diclorobenceno (60/40 v/v). El copolímero, es precipitado con un exceso de acetona, filtrada y por último es secada a vacío a una temperatura de 60 °C, durante 24 hrs. Una vez realizado lo anterior, la reacción de transesterificación fue estudiada por calorimetría diferencial de barrido (CDB), obteniendo en sus resultados que el porcentaje de transesterificación y el grado al azar se incrementa con el tiempo de reacción¹⁹. Además también se obtuvo que el peso molecular se incrementa debido a la unión de grupos terminales como se muestra en la figura 2.9.

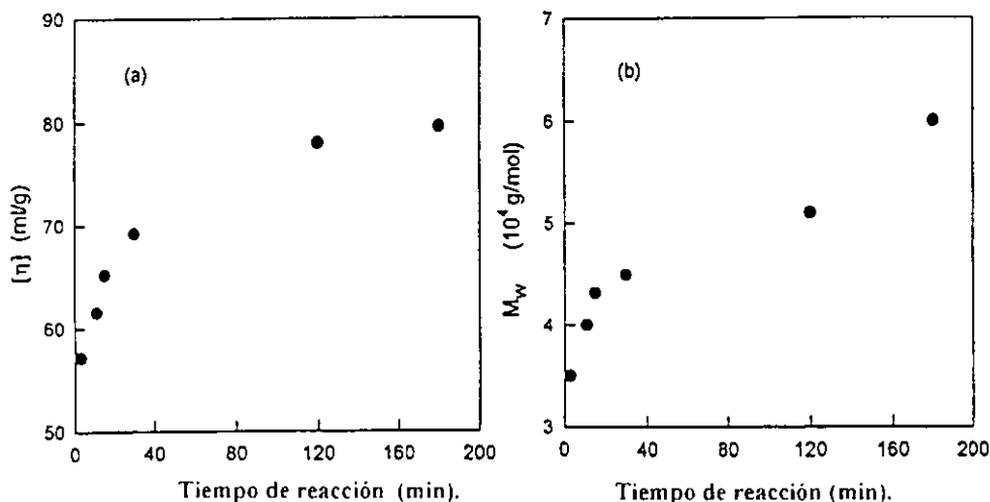


Fig. 2.9 Mezcla PET/PEN 50/50 % peso llevada a cabo en solución, la reacción se hizo por CDB: a) Viscosidad intrínseca, b) peso molecular aparente en función del tiempo de reacción³⁰.

D Chen y Zachmann ²⁴ fueron los primeros en investigar la mezcla vía solución del copolímero de PET/PEN. Ellos determinaron la temperatura de transición vítrea (T_g) del copolímero PET/PEN utilizando el análisis dinámico mecánico para una mezcla 40/60 y 50/50 % mol de PET/PEN respectivamente. Estas fueron de 112 °C y 108 °C, siendo la T_g más alta para el sistema que contenía una mayor concentración de PEN. Además se concluyó que la T_g es función de la composición de los copolímeros de PET/PEN, encontrando una dependencia lineal de la T_g con la composición molar.

Kwan Han Yoon et al y Sang Cheol Lee ³¹, también realizaron estudios de los copolímeros de PET/PEN vía solución, a una composición de 50/50 % mol. Dicho estudio fue enfocado básicamente al estudio de la conformación de la estructura de la mezcla utilizando la técnica de resonancia magnética nuclear de hidrógeno ($RMN\ H^1$). Dichas mezclas se utilizaron a diferentes tiempos de reacción y una temperatura de 280 °C. Además obtuvieron los espectros de la mezcla física sin calentamiento, observando únicamente dos picos que se presentan en un intervalo de 4.98 y 4.90 ppm y que corresponden a los protones de las unidades etilénicas de los homopolímeros de PET y PEN respectivamente. En las mezclas con calentamiento con un tiempo de residencia de 180 min se obtuvieron tres picos indicando la formación del copolímero de PET/PEN. Dichas señales se encontraron en el intervalo 4.98, 4.95 y 4.90 ppm que corresponden a los protones de las unidades etilénicas del polímero de PET, PET/PEN y PEN respectivamente. También observaron que conforme mayor era el tiempo de reacción, se obtiene una estructura al azar ya que el número promedio de las longitudes de las secuencias disminuye, como resultado de una estructura al azar.

Por otro lado, las mezclas de PET y PEN realizadas vía solución, presentan menos inconvenientes por la poca cristalinidad presente en el intervalo de composiciones. Sin embargo, ambos materiales son intrínsecamente insolubles y cuando se mezclan forman materiales opacos o con estrias ⁷.

Esto se puede observar en la figura 2.10:

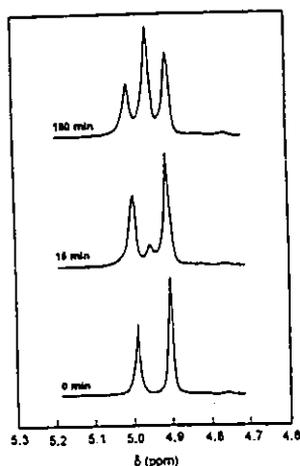


Fig. 2.10 Espectro de H^1 de las mezclas de PEN/PET (50/50) a $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un equipo de RMN H^1 de 500 MHz.

Por otra parte también, se estudió la dependencia del comportamiento de fases en la transesterificación, la cual fue investigada por calorimetría diferencial de barrido (CDB) obteniendo dos valores para la T_g a un tiempo de 11 min. Esto indica que el sistema es inmisible a estas condiciones y tiende a ser miscible cuanto se le da un mayor tiempo de residencia. Para este sistema, la reacción de transesterificación se llevó a cabo a una temperatura de $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ ³¹.

Otra investigación ³² reporta que el porcentaje de transesterificación se incrementa conforme se incrementa el tiempo de residencia, debido a que siguen reaccionando los grupos terminales. Además concluyeron que si el número de longitud de secuencia disminuye, la conformación del copolímero tiende a conformarse al azar. Esto indica que la reacción de transesterificación primero produce un copolímero en bloque posteriormente un copolímero al azar.

2.6.2 Copolímero PET/PEN via procesamiento reactivo.

Para el caso de las mezclas PET/PEN via extrusión reactiva se utiliza al extrusor como un reactor. En lo que se refiere a este método existe muy poca información al respecto, ya que existe solo una publicación (Stewart et al. ²⁸) del sistema PET/PEN, quienes realizaron las mezclas de PET/PEN en un extrusor monohusillo. La viscosidad intrínseca de los homopolímeros que utilizaron fue de 711 l kg^{-1} y 661 l kg^{-1} para el PET y PEN respectivamente.

Los variables estudiadas por Stewart fueron los siguientes:

- 1o. Tiempo de mezclado.
- 2o. Temperatura de mezclado.
- 3o. Contenido de PEN.
- 4o. Catalizador de tetraisopropoxido de titanio en la transesterificación.

Un resumen del trabajo experimental es presentado en la tabla 2.2:

Tabla 2.2 Diseño experimental de las mezclas PET/PEN ²⁸.

Parámetro experimental	Intervalo
Temperatura (°C)	295 a 315
Tiempo (min)	1.5 - 4.5
Contenido PEN (% peso)	50 - 80
Nivel de catalizador ppm	0 - 40

El extrusor que se utilizó fue un monohusillo Brabender con una L/D de 25/1 a una velocidad de 90 r.p.m con un tiempo de residencia de aproximadamente 1.5 min por corrida. Para minimizar la hidrólisis, todas las mezclas fueron secadas en un deshumidificador de aire a 150 °C durante 16 h como mínimo antes de cada extrusión

En base a los resultados obtenidos mediante los parámetros de procesamiento antes mencionados, Stewart concluyó que el nivel del porcentaje de transesterificación es controlado primeramente por la temperatura y el tiempo de mezclado. Otros factores tales como el contenido de PEN la y la concentración de catalizador de tetraisopropoxido de titanio, el cual tiene una influencia secundaria, ya que a mayor tiempo de extrusión (4.5 min) y a una mayor temperatura (315 °C), se obtuvo un porcentaje de transesterificación del 38%. Cabe mencionar que para poder realizar este tiempo de residencia de 4.5 min, fue necesario realizar 3 corridas (de 1.5 minutos cada una) en el extrusor.

Por otra parte Stewart concluye que el catalizador de tetraisopropoxido de titanio (de 0 a 40 ppm) prácticamente no afecta a la reacción de transesterificación. Sin embargo, otros investigadores ^{30,31,32} afirman que el nivel del catalizador incrementa el porcentaje de transesterificación, pero que también depende de la forma de preparación del catalizador. Stewart et al. prepararon catalizador en forma de solución con etanol, evaporándolo posteriormente. Sin embargo, en presencia de alcohol, el catalizador de tetraisopropoxido de titanio sufre una reacción de transalcoxilación, dando como resultado que sea muy sensible a la humedad del aire, desactivando así al titanio. Devaux y colaboradores ²⁰ lo agregaron directamente. La presencia del tetraisopropoxido de titanio, disminuye el peso molecular para el caso de los sistemas de PET/PBT y PET/PC. Para el sistema de PET/PEN no se han reportado ningún estudio al respecto y solo Stewart ha investigado la adición del catalizador.

En lo que se refiere a la transparencia de los polímeros, Stewart obtuvo muestras transparentes, cuando se obtenían porcentajes de transesterificación mayores al 10 %, mientras que por debajo de este valor se obtenían muestras opacas. También se concluyó que la concentración no influye en la transparencia y en la reacción. En lo que respecta a la miscibilidad, se reportó que el sistema PET/PEN era miscible (ya que solo obtuvo una sola T_g), utilizando la técnica de CDB, además concluye que la transparencia en las mezclas es resultado de la miscibilidad.

Por otra parte, Stewart menciona que la cinética de reacción es de primer orden. La constante de velocidad de reacción (k) fue determinada para la mezcla usando el método desarrollado por Devaux³³, obteniendo una energía de activación (E_a) de 110 KJ mol^{-1} ($26,300 \text{ cal mol}^{-1}$).

Estudios a nivel laboratorio de las mezclas obtenidas via síntesis de PET/PEN dan como resultado un producto con una mayor resistencia a la permeabilidad de O_2 , la cual es 2 veces mayor comparada con la del PET puro. Sin embargo, la mezcla PET/PEN no es aceptada debido a que no conserva su propiedad de transparencia. La opacidad del producto se debe a la inmiscibilidad del PEN en el PET y la transparencia del producto solamente es obtenida con un alto grado de reacción de transesterificación o de intercambio éster. Esto se logra durante el procesamiento reactivo en el extrusor. Niveles de transesterificación de 10% o más son necesarios para producir mezclas transparentes²⁸. Estos niveles pueden ser alcanzados por inyección reactiva, puesto que los puntos de fusión de estos polímeros son cercanos y la reacción puede llevarse a cabo en estado fundido.

2.7 Técnicas de caracterización.

2.7.1 Técnica de espectroscopia en el infrarrojo (IR).

Una de las técnicas más comúnmente utilizadas es la espectroscopia en el infrarrojo (IR), la cual se basa en la detección de las vibraciones moleculares causadas por los cambios en el momento dipolar de la molécula. Este espectro es único para cada molécula y sin embargo refleja la estructura de la cadena, especialmente la concentración de los grupos constituyentes y las fuerzas intramoleculares que actúan entre ellas. En varios de los estudios de mezclas de poliésteres, nuevos componentes han sido estudiados y detectados utilizando la técnica de IR. Además, esta técnica ha sido utilizada para calcular el peso molecular de las mezclas de PET/PEN³⁴, así como también para determinar los grupos terminales hidróxilos y ésteres (OH y COO-R).

2.7.2 Técnica de resonancia magnética nuclear (RMN- H^1).

La resonancia magnética nuclear (por sus siglas en inglés NMR H^1), es una herramienta más poderosa que el I R para analizar la microestructura de los polimeros ya que proporciona una mayor información de los cambios químicos que se realizan en las mezclas de los polimeros ¹¹.

Por otra parte, el porcentaje de transesterificación se puede calcular mediante la RMN tal como lo han hecho varios investigadores ^{25,31}, los cuales han utilizado esta técnica para determinar cómo se conforma la estructura (al azar o en bloque) de los nuevos copolimeros de PET/PEN ^{25,30 y 31}.

Dichos cálculos se basan en las siguientes ecuaciones:

$$\% \text{ DE TRANSESTERIFICACIÓN} = I_{TEN} / (I_{TET} + I_{NEN} + I_{TEN}) \quad \text{ec.} \quad (2.1)$$

Donde

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

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

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

Segun las investigaciones realizadas ^{28,31} las intensidades que determinan el porcentaje molar de cada componentes se calculan evaluando las áreas bajo la curva que se obtienen a partir de los espectros de resonancia magnética nuclear (RMN) Para el caso de PET la señal aparece en el intervalo de 4.8 y 4.9 para PEN. En lo que respecta al copolimero PET/PEN obtenido, se encuentra en el intervalo de 4.85 ppm, como lo muestra la figura 2.11

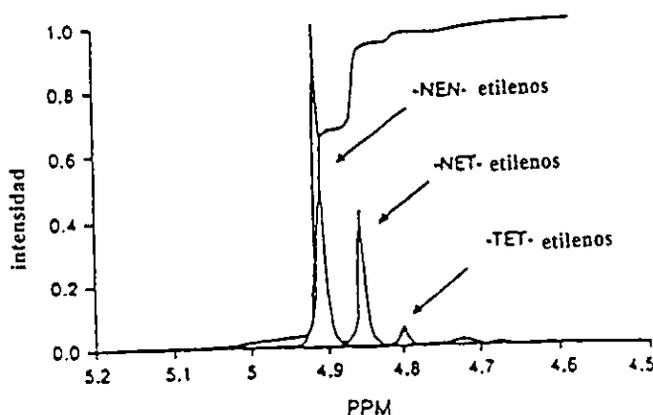


Fig. 2.11 Espectro de RMN H^1 del copolimero de PET/PEN.

La longitud de secuencia del PET (L_n PET) y el del PEN (L_n PEN) son calculadas por las siguientes ecuaciones³¹:

$$L_n \text{ PET} = 2X_{ET}/(X_{EN-ET}) \quad (2.2)$$

$$L_n \text{ PEN} = 2X_{EN}/X_{EN-ET} \quad (2.3)$$

Deduciendo que si la longitud de la secuencia es pequeña la estructura tiende a conformarse como un copolímero al azar y si la longitud de secuencia es grande la estructura tiende a conformarse como un copolímero en bloque.

Donde:

$L_n \text{ PET}$ = Número promedio de longitud de secuencia del PET.

$L_n \text{ PEN}$ = Número promedio de longitud de secuencia del PEN

X_{ET} = Fracción mol de PET.

X_{EN} = Fracción mol de PEN

$$B = X_{EN-ET} / 2X_{EN}X_{ET} \quad (2.4)$$

Donde

B = Conformación del copolímero (grado al azar).

Si $B = 1$ El copolímero está conformado al azar (T-N-N-T-T-N-N-T-N-N-T-T-N-N).

Si $B = 2$ El copolímero está conformado alternadamente.(T-N-T-N-T-N-T-N-T-N-T-N-T)

Si $B = 0$ El copolímero está conformado en bloque o es solo una mezcla física
(T-T-T-T-T-T-T-T-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N-N)

2.7.3 Miscibilidad y cristalinidad de los copolímeros de PET/PEN.

En lo que respecta a la miscibilidad del sistema PET/PEN se han realizado algunas investigaciones^{24, 32} de mezclas PET/PEN vía solución, las cuales utilizaron la técnica de calorimetría diferencial de barrido (CDB). Esta técnica proporciona información cuantitativa acerca de los cambios físicos y químicos durante un proceso de absorción de calor (endotérmico) o liberación de calor (exotérmico). Algunas aplicaciones de esta técnica son evaluación cuantitativa y cualitativa de las transformaciones de fase tales como la transición vítrea, fusión, cristalización, descomposición, condiciones de procesado, etc. También mediante esta técnica se pueden obtener en los termogramas las temperaturas de transición vítrea (T_g), cristalización (T_c) y de fusión (T_f). Dae Woo et al³² en sus trabajos relatados concluyeron que si el termograma solo presentaba una sola temperatura de transición vítrea para las mezclas, éstas se consideraban miscibles, ya que solo se esta determinando una sola fase, mientras que si el termograma presentaba dos T_g 's, el sistema se consideró como inmisible o parcialmente miscible. Esto es porque los dos polímeros no forman una sola fase. El polímero de PET presentó su T_g a una temperatura de 70 °C. Mientras que la T_g del PEN fue de 117 °C. Estos termogramas fueron corridos a una velocidad de 20 °C /min en una atmósfera de nitrógeno como lo recomienda la literatura³⁵.

Por otra parte la T_g teórica se puede obtener a partir de la ecuación de Fox³¹, la cual relaciona la T_g de la mezcla con la T_g de los polímeros puros y la fracción peso de cada uno de ellos de la siguiente manera:

$$T_{gm} = W_1 (T_{g1}) + W_2 (T_{g2}) \quad (2.5)$$

Donde:

T_{gm} = Temperatura de transición vítrea de la mezcla.

W_1 = Fracción mol del compuesto 1.

T_{g1} = Temperatura de transición del polímero 1.

W_2 = Fracción mol del polímero 2.

T_{g2} = Temperatura de transición del polímero 2.

El porcentaje de cristalinidad (X) de una mezcla se puede calcular por la técnica de calorimetría diferencial de barrido (CDB), ya que se obtienen las diferencias de entalpía de fusión y cristalización para posteriormente aplicar la siguiente ecuación³⁶.

$$X = \frac{\Delta H}{\Delta H^0} \quad (2.6)$$

Donde

$$\Delta H^{exp} = \Delta H_f - \Delta H_c \quad (2.7)$$

ΔH_f es la entalpía de fusión - ΔH_c que es la entalpía de cristalización y ΔH^0 es el calor de fusión de un gránulo de PEN 100% cristalino ($\Delta H^0 = 103 \pm 8.29 \text{ J g}^{-1}$ ³⁷) mientras el ΔH^0 de un gránulo de PET es de 120 J g^{-1} ³⁶.

El porcentaje de cristalinidad es un parámetro importante ya que las resinas que se utilizan en la elaboración de envases deben tener una cristalinidad entre 20 y 40 % para obtener envases con buenas propiedades mecánicas.

Otra técnica para determinar el porcentaje de cristalinidad es la utilización de difracción de rayos X.

2.7.4 Viscosimetría.

Las mediciones de la viscosidad en polímeros en solución son utilizadas para estimar el peso molecular (M_n). Si los polímeros tienen la misma composición, distribución de componentes, ramificaciones y conformaciones tales como los estándares, los métodos viscosimétricos proporcionan una medida rápida y exacta de evaluar el peso molecular. Igualmente la medida de la viscosidad es útil en una serie de arreglos de los polímeros de composición uniforme y estructura ramificada para cambiar el peso molecular.

En el caso del PET se solubiliza con fenol y tetracloroetano en una mezcla 60/40 % en peso a 30 °C.

La viscosidad intrínseca se utiliza para calcular el peso molecular (M_n) esto se realiza mediante la siguiente ecuación de Mark - Houwink:

$$\eta = k M_n^{-\alpha} \quad \text{ec.} \quad (2.8)$$

Para este sistema la viscosidad se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\eta = 7.61 \times 10^{-4} M_n^{-0.67} \quad \text{Ref.}^{38} \quad (2.9)$$

Para el caso del PET disuelto con ácido dicloroacético a 25 °C es:

$$\eta = 6.7 \times 10^{-4} M_n^{-0.471} \quad \text{Ref.}^{39} \quad (2.10)$$

Para el PEN con ácido dicloroacético a 25 °C disuelto en una concentración de 1.0 y 0.3 dl/g a 80 °C el M_n es:

$$\eta = 3.307 \times 10^{-3} M_n^{-0.523} \quad \text{Ref.}^{39} \quad (2.11)$$

2.7.5 Pruebas mecánicas (tensión).

Los métodos de pruebas mecánicas son usados para evaluar a los materiales bajo una variedad de condiciones de carga. Una de las experiencias mecánicas que suministran más información con cualquier tipo de materiales es la determinación de curva tensión vs deformación. Esta se realiza midiendo la fuerza continua que se desarrolla, cuando la muestra es alargada a una velocidad de extensión constante

3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

Para la realización de este trabajo se llevo a cabo la caracterización de las materias primas de PET y PEN. Posteriormente, se procedió a determinar las condiciones de operación en la mezcladora e inyectora como son: el perfil de temperatura, tiempo de enfriamiento en el molde, tiempo de residencia, etc. Finalmente, se escogieron las condiciones de proceso y concentración de los copolímeros PET/PEN y se caracterizarón.

3.1.1 Materiales.

Los polimeros empleados fueron el poli-(tereftalato de etileno) (PET) y el poli-(2,6-naftalato de etileno) (PEN) grado extrusión. Ambos polimeros fueron donados por Celanese y Eastman respectivamente.

Las características del PET proporcionadas por Celanese se muestran en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Características de PET proporcionadas por Celanese

Viscosidad intrínseca	0.85 dl/g
Cristalización	46%
Densidad Específica	1.39 g/ml
Humedad	0.3%
Punto de fusión	240 °C
Densidad Aparente	50 lb/ft ³
Color b	1
Color L	82.24

Las características del PEN proporcionado por Eastman se presentan en la tabla 3.2

Tabla 3.2. Características de PEN proporcionadas por Eastman

Color	Blanco
Olor	Inodoro
Gravedad Especifica	1.3
Punto de fusión	250-290 °C
Punto de ablandamiento	120 °C

Los solventes empleados para la caracterización por resonancia magnética nuclear fueron los siguientes:

Cloroformo deuterado (Aldrich) con las características que se muestran en la tabla 3.3

Tabla 3.3 Características del cloroformo (Aldrich).

Pureza	99.8%
Punto de fusión	- 63 °C
Densidad	1.492 g/dl
Contenido de agua	0.02%
Punto de ebullición	61 °C

Ácido trifluoroacético deuterado grado analítico (Aldrich).

Los solventes y materiales empleados para la determinación de viscosidad intrínseca fueron los siguientes:

1. Cristales de fenol grado analítico (Proveedor Científico).
2. 1,1,2,2 tetracloroetano grado analítico (Aldrich).
3. Filtros de politetrafluoroetileno con membrana de 0.45 µm (Cole Parmer)
4. Jeringa de 20 ml de vidrio.
5. Controlador de temperatura.

3.1.2 Equipo.

El equipo utilizado en la caracterización de las materias primas y mezclas fueron:

- Calorímetro diferencial de barrido (CDB), marca Du Pont TA instruments modelo 910
- Analizador térmico diferencial (ATG), marca Du Pont TA instruments modelo 951
- Analizador termomecánico (ATM), marca Du Pont TA instruments modelo 2940
- Máquina de moldeo por inyección DEMAG NC4.
- Máquina INSTRON modelo 1125 serie IX.
- Espectrómetro VARIAN UNITY 300
- Espectrómetro NICOLET modelo 510P.
- Viscosímetro Ubbelohde tipo 1B.
- Cámara de mezclado Brabender Plastogram Plasti-Corder PL-2100.

3.2 Caracterización de los polímeros de PET y PEN.

3.2.1 Caracterización Térmica.

Como ya se mencionó anteriormente, la primera técnica utilizada fue la caracterización térmica de los polímeros de PET y PEN, donde se utilizó el análisis termogravimétrico (ATG) para conocer la estabilidad térmica de los polímeros y poder trabajar dentro de un intervalo de temperaturas sin que el polímero se degrade excesivamente durante el procesamiento. Además, se utilizó la técnica de calorimetría diferencial de barrido (CDB) para conocer la temperatura de transición vítrea y calcular el porcentaje de cristalización utilizando las ecuaciones 2.5, 2.6 y 2.7 (ver capítulo II).

En la determinación de las técnicas de CDB y ATG, las muestras tanto de PET, PEN y copolímero de PET/PEN se corrieron a una velocidad de calentamiento de 20 °C /min en una atmósfera de N₂.

Estas pruebas se realizaron bajo la normas ASTM D3417-83 y ASTM D3418-83.

3.2.2 Moldeo por inyección de los polímeros de PET y PEN.

Una vez conocidas las temperaturas óptimas para el procesamiento de PET y PEN por la técnica de ATG se procedió a realizar el secado de los materiales (PET y PEN) a una temperatura de 120 °C durante aproximadamente 16 h en un deshumidificador³⁹. Una vez secos los polímeros de PET y PEN, se procedió a obtener las probetas para determinar las propiedades mecánicas de los polímeros puros.

Las probetas fueron obtenidas con las condiciones de procesamiento que se establecen en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Condiciones de moldeo por inyección.

CONDICIONES DE PROCESAMIENTO	PET PURO	PEN PURO
Temperatura Zona I	270 °C	300 °C
Temperatura Zona II	270 °C	300 °C
Temperatura Zona III	270 °C	300 °C
Temperatura Zona IV	260 °C	290 °C
Temperatura del molde	7 °C	7 °C
Presión de Inyección	900 psi	900 psi
Velocidad de Inyección	65 cm ³ /s	65 cm ³ /s
Tiempo de permanencia en molde	1 min.	1 min.
Velocidad Rotacional del tornillo	200 (rpm)	200 (rpm)

3.2.3 Temperatura de deflexión al calor (TDC).

Las pruebas de temperatura de deflexión al calor se realizaron bajo la norma ASTM D648-82. Para los polímeros de PET y PEN puros y para las mezclas PET/PEN.

3.2.4 Resonancia magnética nuclear (RMN H^1).

La caracterización por RMN de los polímeros de PET y PEN se realizaron de la siguiente manera:

Las muestras para la determinación de RMN fueron obtenidas a partir de moldeo por inyección. Dichas muestras fueron disueltas en una solución (1/3 por volumen) de ácido trifluoroacético y cloroformo (ambos deuterados). La determinación de RMN H^1 , se llevó a cabo a una temperatura de 20 °C, con una frecuencia de 300 MHz. Este método se utilizó para determinar las señales de los protones de las unidades de etilenos que están unidos tereftalatos y unidades etilenos que están unidos a los naftalatos de PET y PEN respectivamente, para cuantificar posteriormente que cantidad de copolímero formado después de la reacción.

3.2.5 Espectroscopia en el infrarrojo (IR).

Los espectros en el infrarrojo de PET y PEN fueron corridos dentro de un intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} en 32 scans. Las películas que se utilizaron para este análisis fueron obtenidas a partir de un extrusor doble husillo, a una temperatura de 260 °C a 32 rpm. Dichas películas tuvieron un espesor de 0.125 mm y 0.135 mm para PET y PEN respectivamente.

El espectro en el infrarrojo se realizó para conocer la estructura de los polímeros puros de PET y PEN, y para saber si estos polímeros presentaban grupos terminales OH que son los que promueven a la reacción de transesterificación.

3.2.6 Determinación de viscosidad intrínseca (η).

La viscosidad intrínseca de los polímeros puros (PET y PEN) se determinó utilizando 0.1000 g \pm 0.001g de muestra. El polímero fue disuelto en 25 ml de una solución (60/40 % peso) de fenol/tetracloroetano. La solución se calentó a una temperatura de 110 °C \pm 10 °C durante 20 \pm 5 min hasta disolver el polímero en la mezcla de solventes. Posteriormente, la solución se enfrió a temperatura ambiente y se filtró.

Una vez filtrada la solución se utilizó el viscosímetro Ubbelohde tipo 1B para tomar las lecturas de los tiempos tanto de la solución con polímero como del solvente puro. El viscosímetro se mantuvo a una temperatura de 30 °C +/- 1 °C

La viscosidad intrínseca (η) fue calculada empleando la ecuación de Billmeyer, que es la siguiente:

$$\eta = 0.25(\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r)/C \quad (3.1)$$

$$\eta_r = t/t_0 \quad (3.2)$$

Donde:

η_r = Viscosidad relativa

t = Tiempo promedio de flujo de la solución, (s)

t_0 = Tiempo promedio de flujo del solvente, (s).

C = Concentración del polímero en solución (g/dl)

3.2.7 Pruebas mecánicas (Tensión).

Las pruebas de tensión de los polímeros de PET y PEN fueron realizadas en la máquina INSTRON a una velocidad de 50 % / seg. a una temperatura de 22.7 °C (temperatura ambiente). Mediante estas pruebas se obtuvieron las gráficas de esfuerzo contra deformación para conocer el comportamiento de los polímeros de PET y PEN. Esta prueba se realizó bajo la norma ASTM D638-91

3.3. Obtención de los copolímeros de PET/PEN vía inyección reactiva.

Para la obtención de los copolímeros se trabajaron con tres concentraciones diferentes, las cuales se muestran en la tabla 3.5.

Tabla 3.5 Concentraciones de los copolímeros de PET/PEN.

COPOLÍMER	% mol de PET	% mol de PEN
1	92	8
2	75	25
3	56	44

Como ya se menciona en la sección 3.2.2, antes de procesar los materiales de PET/PEN, estos fueron secados a una temperatura de 120 °C durante 16 h dentro del deshumidificador.

Los copolímeros de PET/PEN se realizaron vía inyección reactiva a las concentraciones mencionadas anteriormente a diferentes tiempos de residencia (6, 12 y 18 min).

Las condiciones de operación de la inyección reactiva se observan en la tabla 3.6.

Tabla 3.6 Condiciones de moldeo por inyección de los copolímeros de PET/PEN.

CONDICIONES DE PROCESAMIENTO	COPOLÍMEROS DE PET/PEN (75/25) y (92/8) % mol
Temperatura Zona I	300 °C
Temperatura Zona II	300 °C
Temperatura Zona III	300 °C
Temperatura Zona IV	290 °C
Temperatura del molde	7 °C
Presión de Inyección	400 psi
Velocidad de Inyección	60 cm ³ /s
Tiempo de permanencia en el molde	1, 2 y 3 minutos
Velocidad Rotacional del tornillo	200 (rpm)

Para realizar los cambios en los tiempos de residencia, fue necesario variar el tiempo de permanencia en el molde.

Los tiempos de residencia en la inyectora, se evaluaron de la manera siguiente:

- El cañón de la inyectora se llena con la mezcla PET/PEN.
- La capacidad de llenado de este cañón es de 6 inyecciones (cada inyección da 6 piezas).
- Cada inyección tiene un tiempo de permanencia en el molde que es el que se fue variando, hasta llegar a la inyección No. 6 que fue el último material que se encontraba en el cañón de la inyectora.
- Esta última muestra es la que se tomó para análisis y caracterización.

Por ejemplo, para un tiempo de permanencia en el molde de 1 minuto el tiempo de residencia de la última inyección (6) para obtener las probetas fue de 6 minutos, y así sucesivamente.

3.4 Caracterización de los copolímeros de PET/PEN.

3.4.1 Caracterización térmica.

Una vez obtenidos los copolímeros de PET/PEN se les realizó la caracterización térmica comenzando con la calorimetría diferencial de barrido (CDB), la cual se llevo a cabo a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min en una atmósfera de N₂. Esta técnica se utilizó para determinar si las mezclas eran miscibles (solo debían de presentar una sola T_g) y también para determinar el porcentaje de cristalinidad (X) el cual se calculó utilizando las ecuaciones 2.5, 2.6 y 2.7 (ver capítulo II). El porcentaje de cristalinidad se obtuvo mediante la técnica de rayos X. Esto se realizó para todas las mezclas de diferentes concentraciones (92/8 y 75/25 % mol de PET/PEN respectivamente) Cabe mencionar que para el copolímero 75/25 % mol de PET/PEN se tuvo que utilizar el análisis termomecánico (ATM) para determinar la temperatura de transición vítrea, ya que esta técnica es más precisa que la técnica de CDB la cual fue insuficiente para dicho fin. Esta técnica también fue corrida a 20 °C/min, esta prueba se realizó bajo la norma ASTM D3417-83 y D3418-83.

3.4.2 Temperatura de deflexión al calor (TDC).

La temperatura de deflexión al calor se realizó bajo la norma ASTM D648-82 para los copolímeros de PET/PEN de las concentraciones siguientes: 92/8, 75/25 % mol de PET/PEN

3.4.3 Determinación del porcentaje de transesterificación de los copolímeros de PET/PEN por RMN de ^1H .

La resonancia magnética nuclear de protones se utilizó para determinar el grado de transesterificación que se llevó a cabo entre las mezclas de PET/PEN y también para conocer la microestructura utilizando las ecuaciones mencionadas en el capítulo II sección 2.5.3.

Por otra parte utilizando las ecuaciones 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4 se determinó la secuencia estructural de los copolímeros PET/PEN, como se mostrará en el siguiente capítulo. Los polímeros de PET y PEN, así como los copolímeros de PET/PEN fueron disueltos en una mezcla 70/30 (% volumen) de cloroformo y ácido trifluoroacético ambos deuterados.

3.4.4 Espectroscopia en el infrarrojo (IR).

No se realizaron pruebas de espectro en el infrarrojo por que el grosor de las películas obtenidas por inyección reactiva. En lugar de esta técnica se utilizó la resonancia magnética nuclear para determinar el grado de la reacción.

3.4.5 Determinación de la viscosidad intrínseca (η).

La viscosidad intrínseca fue calculada bajo los mismos parámetros que para los polímeros puros de PET y PEN utilizando para los cálculos las ecuaciones 3.1 y 3.2 todo ello bajo la norma ASTM D4603-9.

3.4.6 Pruebas mecánicas (tensión).

Las pruebas de tensión para los copolímeros de PET/PEN se realizaron a diferentes concentraciones (92/8 y 75/25 % mol de PET/PEN) y a diferentes tiempos de permanencia en el molde (6, 12 y 18 min). Dichas pruebas fueron corridas a las mismas condiciones que los polímeros puros obteniendo así las gráficas de esfuerzo contra deformación bajo la norma ASTM D638-91.

4. RESULTADOS.

Como se mencionó en el capítulo anterior, lo primero que se hizo en este trabajo fue la caracterización de los polímeros puros de PET y PEN. La caracterización térmica se realizó con las técnicas de Análisis Termogravimétrico (ATG), Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) y Temperatura de Deflexión al Calor (TDC). El porcentaje de cristalinidad se realizó con las técnicas de (CDB) y Rayos X (RX). La parte de microestructura se determinó mediante las técnicas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) e Infrarrojo (IR). La viscosidad intrínseca de los polímeros se determinó por viscosimetría. Por último, se realizaron las pruebas mecánicas, las cuales fueron llevadas a cabo en la máquina Instron. En este orden se caracterizaron las materias primas de los polímeros PET y PEN.

4.1 Caracterización de los polímeros de PET y PEN.

4.1.1 Caracterización térmica.

La primera técnica que se utilizó para la caracterización térmica, fue el análisis termogravimétrico (ATG), el cual se realizó para determinar la temperatura de descomposición (T_d) o estabilidad térmica y conocer el intervalo de temperatura óptimo para emplear la técnica de calorimetría diferencial de barrido (CDB).

Sample: PET 20°C/MIN. TGA File: C:PETANOR.451
 Size: 26.1570 mg Operator: M.A. CANSECO
 Method: L.ALEXANDROVA
 Comment: ATM DE N2 VEL DE CAL 20°C/MIN

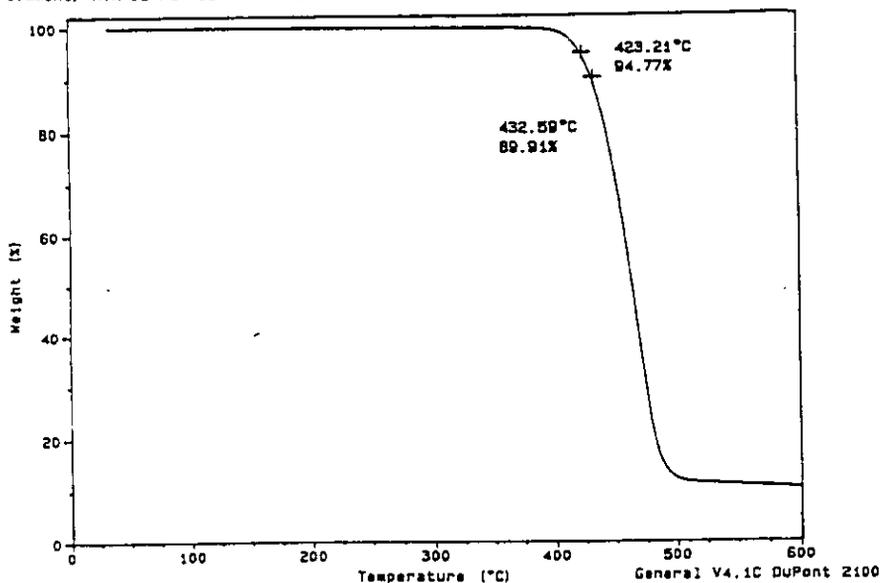


Fig. 4.1 Termograma del análisis termogravimetrico del PET.

En estos termogramas se pueden observar que el polimero de PEN es más estable térmicamente que el PET, ya que pierde el 5% en peso a una temperatura de 433 °C, mientras que el PET pierde el 5% en peso a una temperatura 410 °C (ver tabla 4.1).

Tabla 4.1 Resultados de ATG de PET y PEN.

POLIMERO	Td (°C)	% de peso perdido
PET	410	5 %
PEN	433	5 %

Td = Temperatura de descomposición

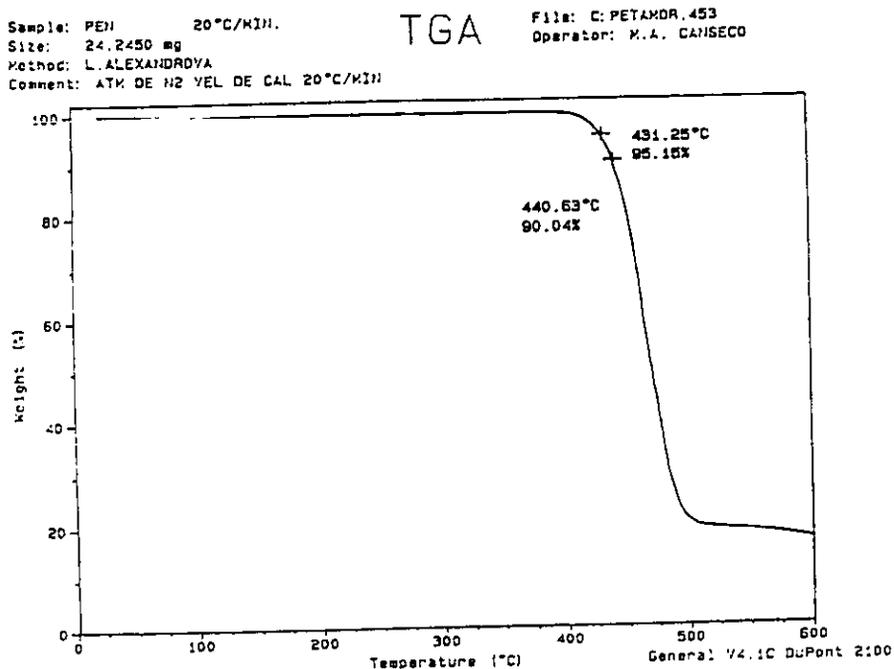


Fig. 4.2 Termograma de análisis termogravimetrico del PEN.

Mediante el análisis termogravimétrico (ATG) se determinó la estabilidad térmica de los polimeros puros de PET y PEN. Posteriormente, se determinó el intervalo de temperaturas a las que se correrían las pruebas de calorimetría diferencial de barrido (CDB).

La CDB se realizó en un intervalo de temperaturas de 0 a 300 °C, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, como se recomienda en la literatura.

Los resultados obtenidos con la técnica de calorimetría diferencial de barrido (CDB) se muestran en las figuras 4.3 y 4.4

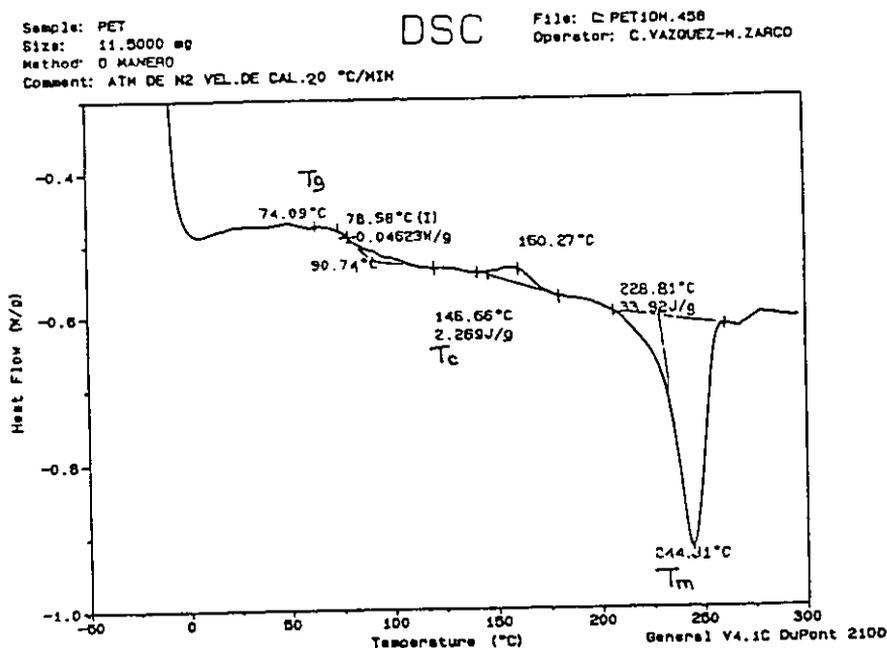


Fig. 4.3. Termograma de calorimetría diferencial de barrido del PET.

Como se puede observar, los termogramas de CDB proporcionan información tal como la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización (T_c), la temperatura de fusión (T_m) y las entalpías de cristalización y de fusión, que se utilizan para calcular el porcentaje de cristalización.

Para el caso del PEN se obtuvieron dos picos de fusión, esto es debido a la presencia de dos tipos de cristales, los cuales se denominan α y β ³⁵. Los cristales α se forman a temperaturas mayores a 200 °C, mientras que los cristales β son obtenidos si el material ha sido fundido aproximadamente a 280 °C. Para el caso de PEN los dos picos de fusión se presentan a 211.60 y 270.25 °C como se observa en la fig 4.4

Sample: PEN
 Size: 23.4800 mg
 Method: TEMPERATURA MEDIA
 Comment: ATK DE NZ CAL 20°C/MIN

DSC

File: C:PERANDROSC.460
 Operator: H.A. CANSECO

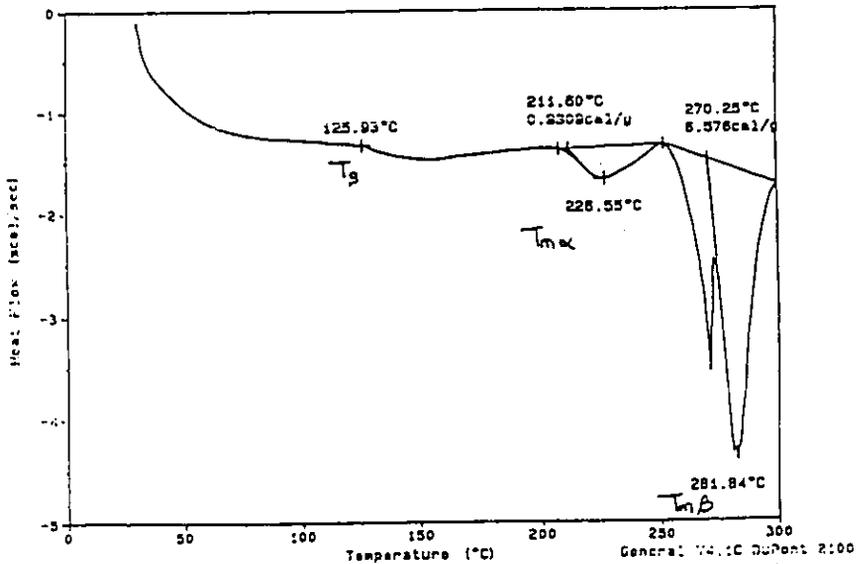


Fig. 4.4 Termograma de calorimetria diferencial de barrido del PEN.

Los resultados de la T_g , T_c y T_m para PET y PEN son muy parecidos a los que se reportan en la bibliografía ^{6,7,8} para estos polimeros

Los resultados obtenidos para estos polimeros concuerdan con los valores reportados en la literatura ⁸, donde la T_g del PEN es 50 °C mayor que el PET y la temperatura de fusión del PEN es muy cercana a la del PET, lo que hace posible que en estos polimeros puedan emplearse en el procesamiento reactivo, ya que sus puntos de fusión son cercanos. En la tabla 4.2 se muestran las temperaturas obtenidas por calorimetria diferencial de barrido (CDB) experimentalmente, para los polimeros puros de PET y PEN

Tabla 4.2 Resultados de CDB de PET y PEN.

POLIMERO	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
PET	74	146	244
PEN	125	-----	211- 281

----- No presente T_c

4.1.2 Cristalinidad.

Para determinar el porcentaje de cristalinidad se utilizaron dos técnicas las cuales fueron la calorimetría diferencial de barrido (CDB) y la técnica de Rayos X, la cual es una técnica más confiable debido a que se obtienen resultados más precisos.

Los resultados del porcentaje de cristalinidad obtenidos por CDB fueron obtenidos a partir de los calores de fusión y cristalización. Los espectros resultantes se muestran en las figuras 4.3 y 4.4

Utilizando la ecuaciones 2.6 del capítulo II, se obtuvieron los resultados de cristalinidad que se presentan en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Resultados de porcentaje de cristalinidad determinado por calorimetría diferencial de barrido.

POLÍMERO	ΔH_m (J/g)	ΔH_c (J/g)	ΔH_{exp} (J/g)	ΔH° (J/g)	% Cristalinidad	% Cristalinidad proveedor
PET	33.92	2.269	31.651	120	26.37	46
PEN	27.52	0	27.52	111	24.79	No se reporta

Para el caso del PET el porcentaje de cristalinidad reportado por el proveedor es de 46%. No se reporta la técnica utilizada para esta determinación.

Por otra parte se calculó el porcentaje de cristalinidad experimentalmente, mediante la técnica de rayos X, obteniendo los resultados que se observan en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Resultados del porcentaje de cristalinidad calculado por rayos X.

POLÍMERO	Área total	Área amorfa	Área cristalina
PET	100	69.50	30.50
PEN	100	73.46	26.54

Como se puede observar los resultados obtenidos por CDB y por rayos X son muy parecidos, aunque muchos autores reportan la cristalinidad medida por la técnica de RX por ser una técnica más sensible y precisa. Sin embargo, como se mostró anteriormente la determinación de cristalinidad se hizo por dos métodos distintos para la caracterización experimental de estos polímeros obteniendo resultados semejantes.

Para la determinación del % de cristalinidad por Rayos X, se toma el área total y se resta el área amorfa, como se muestra en las siguientes figuras:

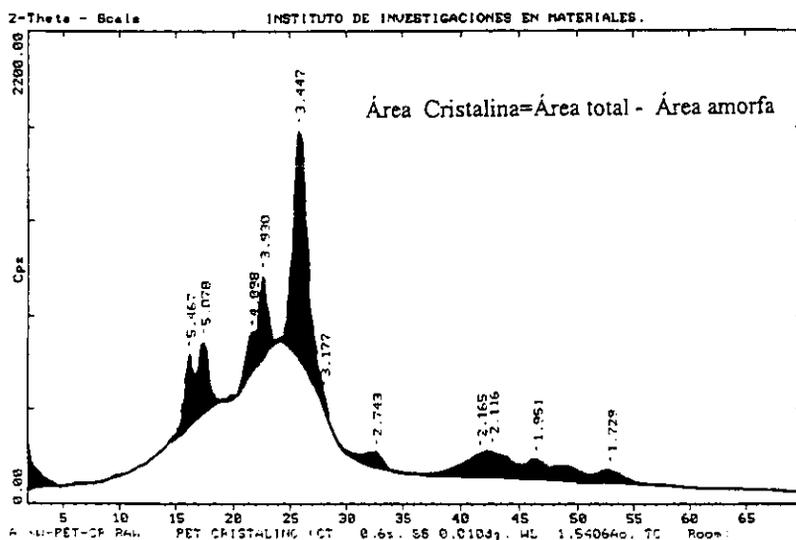


Fig. 4.5 Espectro de rayos X utilizado para determinar el porcentaje de cristalinidad del PET.

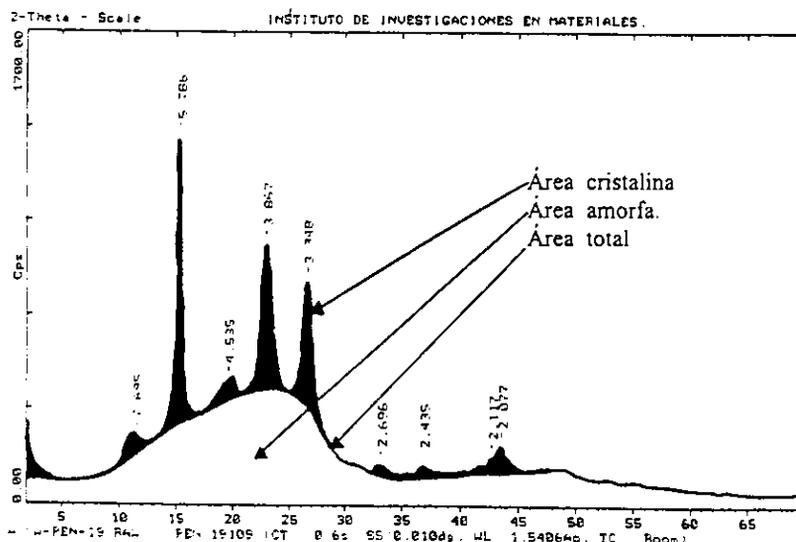


Fig. 4.6 Espectro de rayos X utilizado para determinar el porcentaje de cristalinidad del PEN.

4.1.3 Resultados de temperatura de deflexión al calor (TDC).

Para calcular la temperatura de reblandecimiento de los polímeros de PET y PEN, se utilizó la técnica de TDC (ver capítulo III sec 3.2.3) Estos datos fueron obtenidos con las probetas moldeadas a una temperatura de 270 °C para PET y 300 °C para PEN. Los resultados se muestran en la tabla 4.5.

Tabla. 4.5 Resultados de TDC de PET y PEN.

POLÍMERO	TDC (°C)
PET	68,9
PEN	88,4

Como se puede observar en la tabla anterior el PEN presenta una temperatura mayor de reblandecimiento, esta propiedad de resistencia al calor se relaciona con su estructura química

4.1.4 Resultados de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Los resultados obtenidos por RMN se realizaron para verificar el intervalo en que se presentan las señales de los protones que están unidos a los etilenos de PET y PEN y compararlos con los resultados reportados en la literatura como se muestra en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Resultados de RMN H¹.

SEÑAL DE ETILENO (ppm)		AUTORES	BIBLIOGRAFÍA
PET	PEN		
4.81	4.94	EXPERIMENTAL	EXPERIMENTAL
4.80	4.90	STEWART	28
4.86	4.96	DAE WOO	32
4.90	4.98	SANG CHEOL LEE	31

Como se puede observar en la tabla anterior los resultados varían un poco, esto puede deberse a la resolución de los equipos. Algunos autores utilizan equipos de RMN H¹ con una resolución de 400 y 500 MHz, en este trabajo el equipo presenta una resolución de 300 MHz.

Los espectros de RMN H^1 se muestra a continuación en las figuras 4.7 y 4.8.

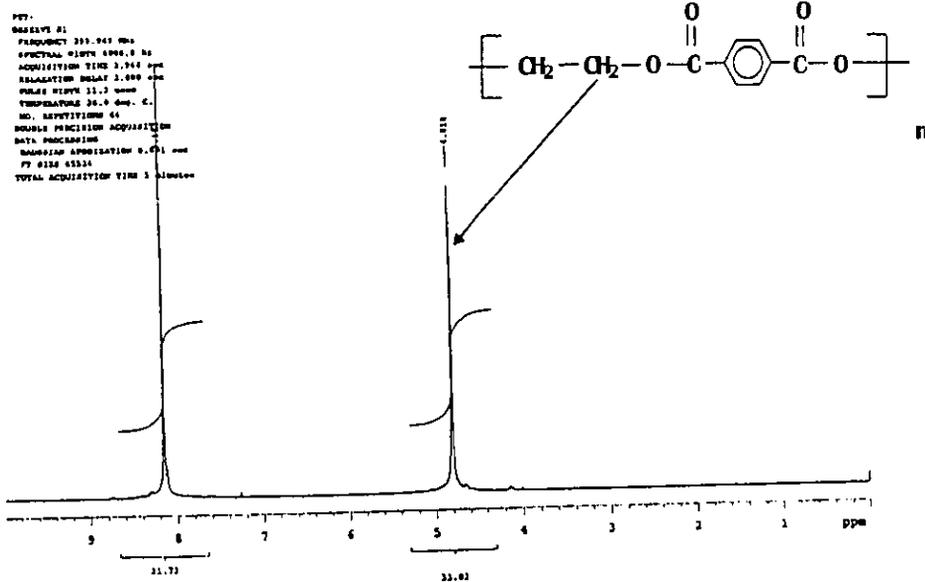


Fig. 4.7 Espectro de RMN H^1 de PET.

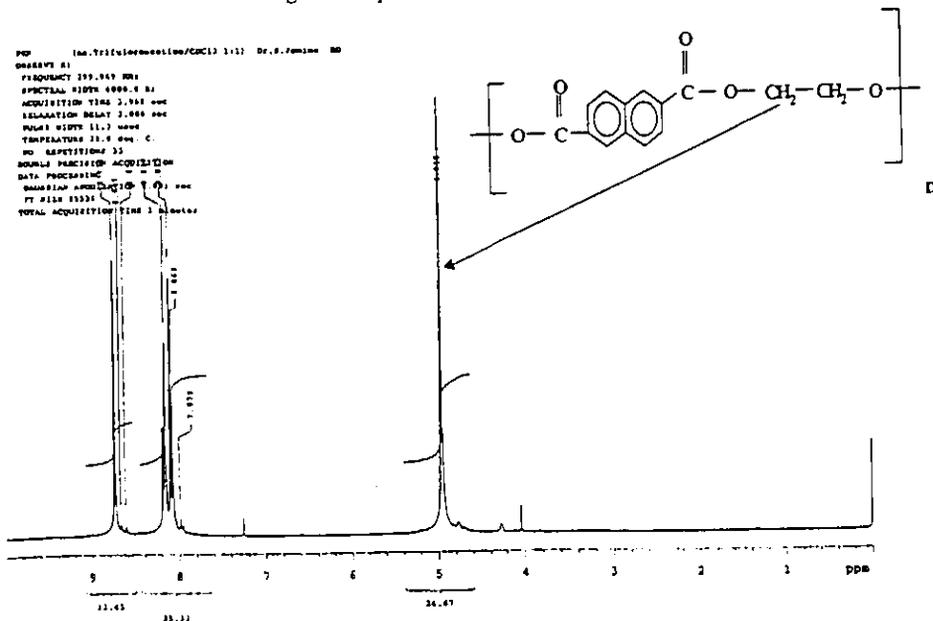


Fig. 4.8 Espectro de RMN H^1 PEN.

4.1.5 Resultados de espectroscopia en el infrarrojo (IR).

La técnica de IR se utilizó para conocer la concentración de los grupos OH, estos se encuentran en el intervalo longitud de onda que se muestra en la tabla 4.7

Tabla 4.7 Resultados de IR para PET y PEN.

FRECUENCIA cm^{-1} PARA PET	FRECUENCIA cm^{-1} PARA PEN	GRUPO ASIGNADO
3560.71	3547.54	$\nu(\text{OH})$

Como se observa cualitativamente en las figuras 4.9 y 4.10, la intensidad de esta señal es pequeña lo que indica que, la cantidad de grupos OH es mínima.

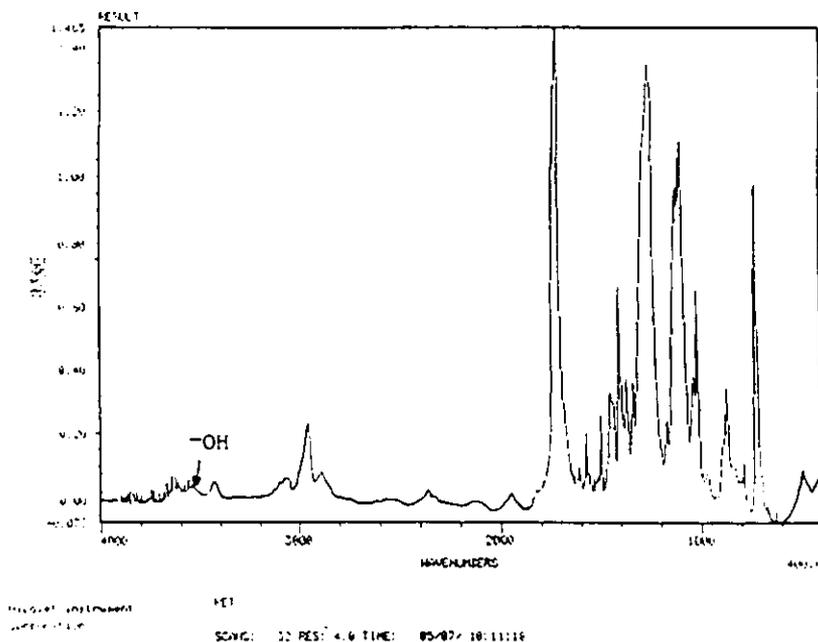


Fig. 4.9 Espectro de infrarrojo (IR) para PET.

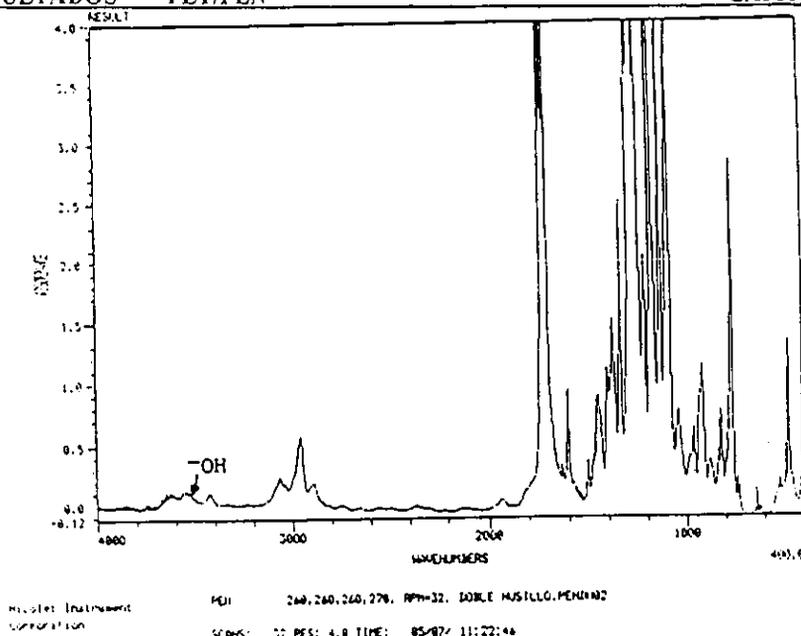


Fig. 4.10 Espectro de infrarrojo (IR) para PEN.

4.1.6 Resultados de viscosidad intrínseca y pesos moleculares.

Una propiedad importante para el procesamiento reactivo es el peso molecular de los polímeros, ya que al ser procesados existe una disminución de la viscosidad intrínseca (que es una medida indirecta del peso molecular), por el rompimiento de los enlaces moleculares de los polímeros debido a las condiciones de procesamiento como son: la temperatura de procesamiento, tiempo de mezclado, esfuerzo mecánico y secado, que hace que el material sufra una degradación¹⁹

La viscosidad intrínseca de los polímeros PET y PEN en forma de granulo, se determinó por la técnica de ASTM D 4603-9 explicada en el capítulo III. Las ecuaciones utilizadas fueron 3.1 y 3.2 del mismo capítulo, obteniendo los resultados, que se observan en la tabla 4.8.

Tabla 4.8 Resultados de viscosidad intrínseca (η).

POLÍMERO	C (g/dl)	T (seg)	To (seg)	η_r	η (dl/g)	Mn (g/mol)
PET	0.4052	128	94	1.3670	0.7946	32,162
PEN	0.4056	115	94	1.2234	0.5106	24,538

El peso molecular para el PET fue obtenido de las ecuaciones 2.8 - 2.11 del capítulo II. Una vez que se determinó la viscosidad intrínseca para el polímero de PET, se hizo lo mismo para el PEN. Los resultados que se presentan en la tabla 4.8 son para los polímeros de PET y PEN vírgenes.

En el trabajo de Stewart²⁸ se reportan viscosidades intrínsecas de sus polímeros PET y PEN de 0.711 dl/g y 0.611 dl/g respectivamente. El peso molecular es importante debido a que influyen en las propiedades del nuevo producto. En trabajos en los que se han estudiado la mezcla de PET/PEN los pesos moleculares ó viscosidades intrínsecas se reportan en la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Viscosidades intrínsecas(η) de PET y PEN reportados en la bibliografía.

VISCOSIDAD (dl/g)		Mn (g/mol.)		Δ Mn (g/mol)	BIBLIOGRAFÍA
PET	PEN	PET	PEN		
0.795	0.510	32,162	24,538	7,624	Experimental
0.711	0.611	26,971	30,994	-4,023	28
-----	-----	39,300	20,300	19,000	30
-----	-----	39,300	20,300	19,000	31
-----	-----	26,400	22,600	3,800	32

En ninguno de estos trabajos se reporta la disminución del peso molecular o viscosidad intrínseca que han sufrido los materiales después del procesamiento reactivo. Sin embargo, se sabe que el mejoramiento de las propiedades mecánicas depende en parte del peso molecular del polímero y de la cristalinidad, por lo que es conveniente evitar en la medida de lo posible la degradación excesiva de los materiales.

Por otra parte, los resultados de la viscosidad intrínseca (η) y peso molecular (Mn) para los polímeros de PET y PEN, después de la inyección reactiva se muestran en la tabla 4.10.

Tabla 4.10 Resultados de viscosidad intrínseca (η) después de procesado en la inyectora.

POLÍMERO	C (g/dl)	T (seg.)	To (seg.)	η_r	η (dl/g)	Mn (g/mol)
PET ^a	0.4484	118	94	1.2967	0.5226	17,035
PEN ^b	0.4930	110	94	1.2087	0.3254	13,289

^a Temperatura de procesamiento 270 °C con un tiempo de procesamiento de 6 minutos

^b Temperatura de procesamiento 300 °C con un tiempo de procesamiento de 6 minutos.

El PET tuvo una degradación del peso molecular del 47% a una temperatura de procesamiento de 270 °C. mientras que el PEN se degradó en un 46% a una temperatura de 300 °C. En estos polímeros se observó una degradación semejante; aunque las temperaturas de procesamiento fue diferente para el PET y PEN.

Por otra parte, se calculó la viscosidad intrínseca y el peso molecular (Mn) de los polímeros de PET y PEN procesados en la cámara de mezclado Bambury a una temperatura de 280 °C, durante 10 y 20 min a 32 rpm, obteniendo los resultados mostrados en la tabla 4,11:

Tabla 4.11 Resultados de viscosidad intrínseca (η) después de procesado en la cámara de mezclado Bambury a 280 °C.

Polímero procesado	Tiempo (0 min.)		Tiempo (10 min.)		Tiempo (20 min.)	
	η (dl/g)	Mn (g/mol)	η (dl/g)	Mn (g/mol)	η (dl/g)	Mn (g/mol)
PET	0.795	32,162	0.512	16,527	0.384	10,776
PEN	0.510	24,538	0.342	14,868	0.307	13,197

Como se puede observar en la tabla 4.11 la viscosidad y el peso molecular de ambos polímeros disminuye. Esta degradación es debido a las condiciones de procesamiento (tiempo, temperatura, atmósfera de procesamiento y esfuerzo mecánico) tal como se reporta en la literatura.^{7,24,25,28 y 32}. También se observa que conforme se incrementa el tiempo de procesamiento el peso molecular Mn disminuye para ambos polímeros. A los 10 minutos de procesamiento el (Mn) disminuye un 48% para el PET, mientras que para el PEN la disminución es del 39%; en este caso la diferencia entre el porcentaje de degradación entre los dos polímeros es de 9%.

Sin embargo a los 20 minutos de mezclado se tiene una degradación del 66% para el PET mientras que para el PEN es de 46%, con el mismo tiempo de mezclado, aunque la diferencia del porcentaje de degradación entre ambos es más drástica (20%) a las mismas condiciones de procesamiento.

El resultado obtenido es que el PET se degrada más fácilmente, mientras que el PEN por su estructura es más estable, a pesar de tener un peso molecular inicial menor al del PET.

Algunas investigaciones⁴¹ han reportado especialmente para el PET, que la temperatura, el secado, el tipo de atmósfera en la que se procesa y el peso molecular, son algunos de los factores que afectan drásticamente la degradación. En este caso estos investigadores utilizaron dos tipos de atmósfera durante el procesamiento, obteniendo una mayor degradación cuando se trabajó con la atmósfera de aire. Además, estudiaron que los dos compuestos volátiles que se forman en mayor concentración durante la degradación, son el formaldehído y el acetaldehído, los cuales se encuentran en mayor proporción cuando el peso molecular es menor. Con lo que respecta a la degradación, no se ha reportado nada hasta el momento para el PEN, pero por la estructura similar al PET, se espera que la degradación sea semejante.

Los resultados anteriores de peso molecular (M_n) se presentan en la siguiente figura 4.11:

Peso molecular promedio número (M_n) de PET y PEN procesado en la cámara de mezclado Bambury a una temperatura de 280 °C

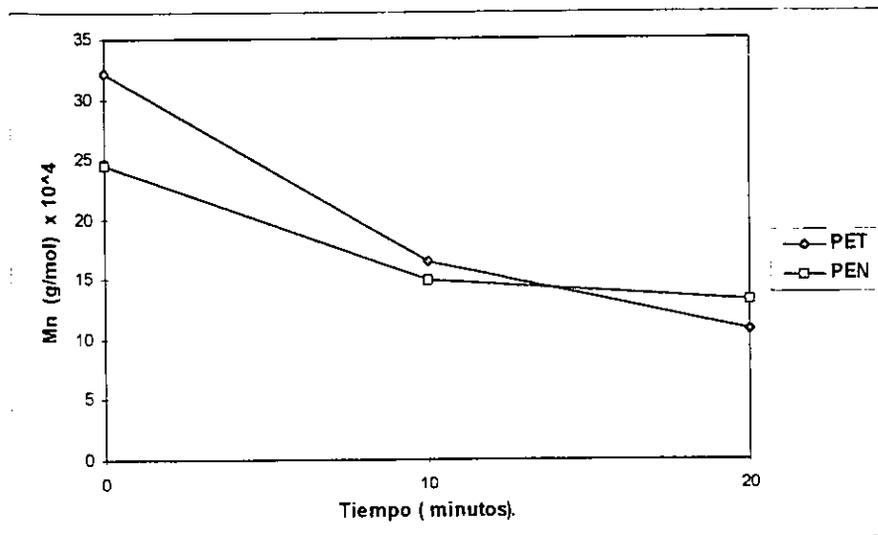


Fig. 4.11 Peso molecular (M_n) de PET y PEN a diferentes tiempos de procesamiento

4.1.7 Resultados de pruebas mecánicas de tensión.

Una vez inyectadas las probetas de PET y PEN, se realizaron las pruebas mecánicas de tensión de acuerdo al ASTM D-638, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 4.12.

Tabla 4.12 Resultados experimentales de pruebas mecánicas (tensión) para PET y PEN.

POLÍMERO	ESFUERZO MÁXIMO A LA TENSIÓN (MPa)	DEFORMACION AL ROMPIMIENTO (mm)	MODULO DE YOUNG (MPa)	% de Cristalinidad
PET	53.75	273.50	1036	Amorfo
PEN	73.48	18.58	1159	Amorfo

Tabla 4. 13 Propiedades mecánicas reportadas en la literatura ⁸ para PET y PEN puros.

MATERIAL	ESFUERZO MÁXIMO A LA TENSIÓN (MPa)	DESPLAZAMIENTO AL ROMPIMIENTO (mm)	MODULO DE YOUNG (MPa)	PORCIENTO DE CRISTALINIDAD
PET	56	•	2400	AMORFO
PEN	76	•	2500	AMORFO

Los valores antes reportados dependen del peso molecular.
Estado de muestras: amorfas desorientadas.

•No se reporta.

Como se puede observar, los resultados obtenidos son muy parecidos a los que se reportan en la literatura ⁸, excepto por el modulo de Young, que es mayor para los datos reportados en la bibliografía. Esto se puede deber a la diferencia de pesos moleculares, se descarta la posibilidad de que sea por la cristalinidad de los polimeros pues los dos resultaron ser amorfos

Por otra parte, los polimeros de PET y PEN después de ser procesados sufren una degradación, esto se puede observar mediante los valores obtenidos de los pesos moleculares, tal como se observa en las tablas 4.8 y 4.9.

El PEN presenta mayor esfuerzo a la tensión, y también el modulo de Young es mayor. Sin embargo, la deformación a la ruptura es menor por ser un polimero más rígido, debido a su estructura química más rígida comparada con la del PET y a la diferencia de pesos moleculares iniciales (Mn) (ver la tabla 4.8) de PET y PET y también a las condiciones de procesamiento.

Los resultados de las pruebas mecánicas fueron los que se muestran en las figuras 4.12 y 4.13

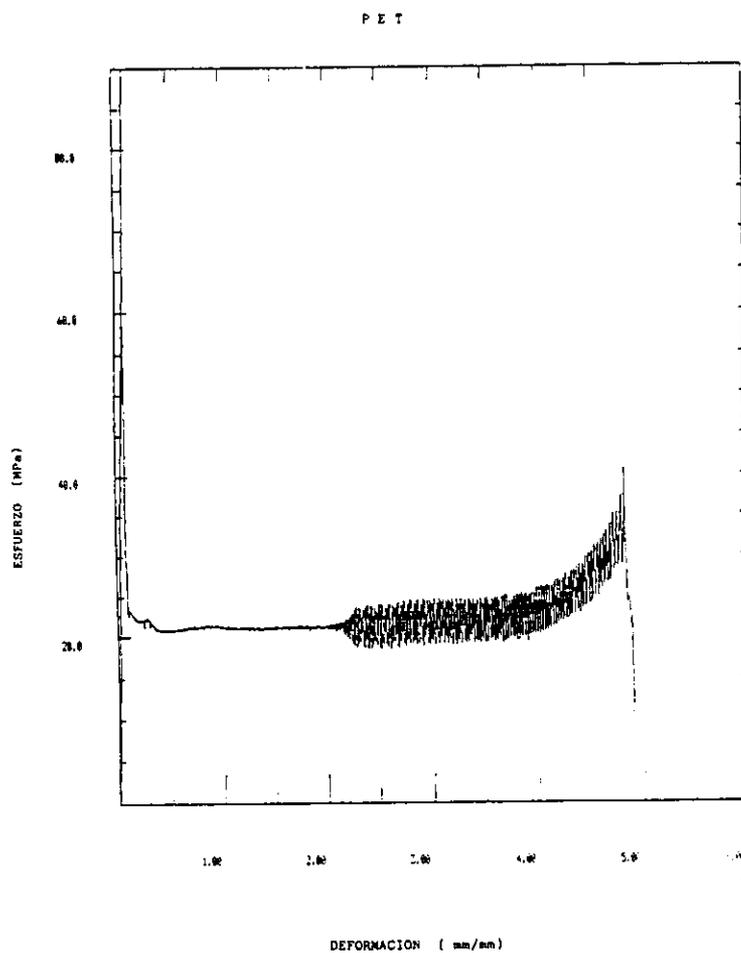


Fig. 4.12 Gráfica esfuerzo vs deformación de PET.

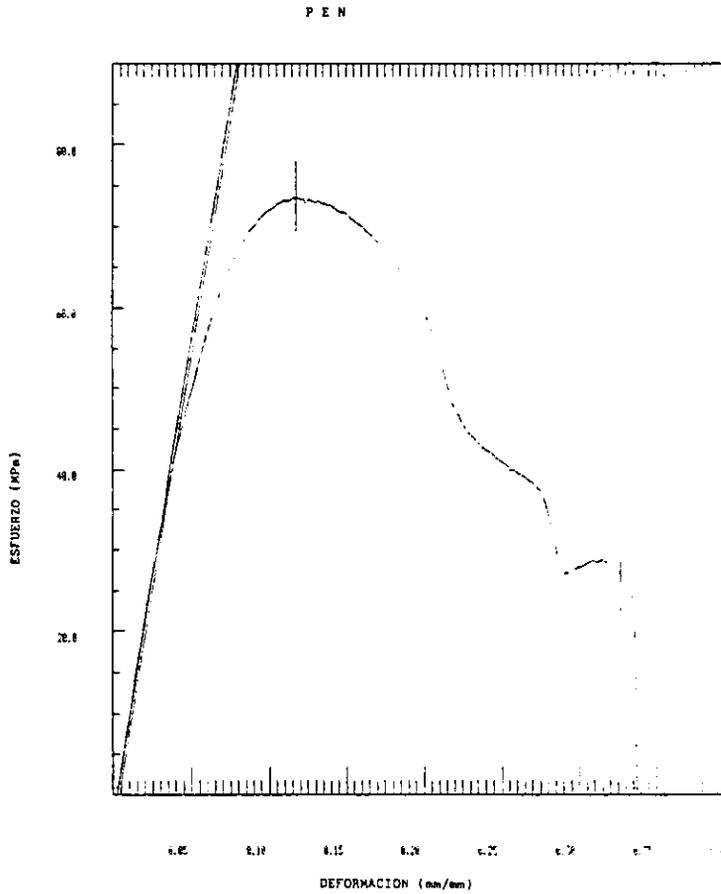


Fig. 4.13 Gráfica esfuerzo vs deformación de PEN.

4.2 Caracterización de los copolímeros de PET/PEN.

Las mezclas de PET/PEN se realizaron con la finalidad de obtener un copolímero que mejorara las propiedades térmicas o mecánicas del PET. Se utilizó la inyección reactiva para obtener probetas (moldeadas) y poder determinar sus propiedades mecánicas y térmicas.

Al llevar a cabo la inyección reactiva de las mezclas PET/PEN, la reacción de transesterificación fue inducida por la temperatura y al determinar las propiedades mecánicas y térmicas de las mezclas se observará si la reacción influye en dichas propiedades.

La caracterización se realizó después de que las mezclas fueron inyectadas bajo las condiciones que se indican en la tabla 3.6. Estas mezclas fueron realizadas a diferentes concentraciones de PET y PEN (92/8, 75/25, y 56/44 % mol PET/PEN) que corresponden a una concentración en peso de 90/10, 70/30 y 50/50. Se varió el tiempo de permanencia en el molde, con el fin de obtener diferentes tiempos de residencia. En este caso se tomó la última inyección (de seis) como muestra.

En la tabla 4.14 se muestran los tiempos de permanencia en el molde y los tiempos de residencia

Tabla 4.14 Tiempos de permanencia en el molde y tiempos de residencia utilizados para realizar las copolímeros de PET/PEN a diferentes concentraciones.

CONCENTRACIÓN DE LOS COPOLÍMEROS DE PET/PEN (% mol)	TIEMPO DE PERMANENCIA EN EL MOLDE (min.)	TIEMPO DE RESIDENCIA (min)
92/8	1, 2 y 3	6, 12 y 18
75/25	1, 2 y 3	6, 12 y 18
56/44	mezcla física. 1 y 2	6 y 18

La primera técnica empleada para la caracterización de estos copolímeros fue la resonancia magnética nuclear (RMN- H^1), para determinar el porcentaje de transesterificación de la reacción.

Las otras técnicas de caracterización empleadas para las mezclas, fueron las mismas que se utilizaron para los polímeros puros de PET y PEN.

4.2.1 Resultados de resonancia magnética nuclear (RMN H^1).

La RMN se utilizó para determinar el porcentaje de transesterificación de la reacción que corresponde al porcentaje en mol del copolímero PET/PEN obtenido. El porcentaje de transesterificación se calculó en base a la integración de las intensidades de los picos (señales) de PET, PEN y el copolímero PET/PEN que corresponden a sus fracciones mol (señal que emiten los protones de los etilenos). El porcentaje de transesterificación se calculó utilizando la ecuación 2.1.

La integración de las intensidades determinan el porcentaje en mol de cada componente en nuestro caso PET, PEN y PET/PEN. Este porcentaje mol de copolímero varía dependiendo de la concentración inicial de PET y PEN así como de las condiciones de procesamiento, temperatura y tiempo de residencia. Las señales que emiten los protones de etilenos de PET, PEN y PET/PEN siempre aparecen en el mismo intervalo del espectro de RMN H^1 , tal como se muestra en la tabla 4.15 (ver fig 4.14 y 4.15).

Tabla 4.15 Señales de RMN H^1 para el copolímero PET/PEN a una concentración de 56/44 % mol

Material	Señal de etileno (ppm)
PET	4.801
PET/PEN	4.849
PEN	4.898

Las señales obtenidas fueron semejantes a las que se reportan en la bibliografía, tal como muestra en la tabla 4.16:

Tabla 4.16 Señales de RMN H^1 para el copolímero de PET/PEN.

SEÑAL DEL COPOLÍMERO DE PET/PEN	BIBLIOGRAFÍA
4.89	EXPERIMENTAL
4.85	28
4.91	32

4.2.2 Reacción de transesterificación.

La primera prueba realizada fue una mezcla física de PET/PEN 56/44 % mol. Esta prueba se hizo con la finalidad de demostrar que no había reacción de transesterificación, pues como ya se ha mencionado anteriormente la reacción se lleva a cabo en estado fundido y es inducida con temperatura. En esta prueba se disolvieron los polímeros de PET y PEN en ácido trifluoroacético y cloroformo (ambos deuterados) en una proporción de 1/3 % volumen. La mezcla se realizó a temperatura ambiente, obteniendo en el espectro únicamente dos señales las cuales corresponden al PET y PEN, en los intervalos de 4.806 y 4.899 ppm respectivamente.

En este espectro, se muestran dos señales que corresponden a los etilenos de PET y PEN respectivamente, tal como se observa en la figura 4.14:

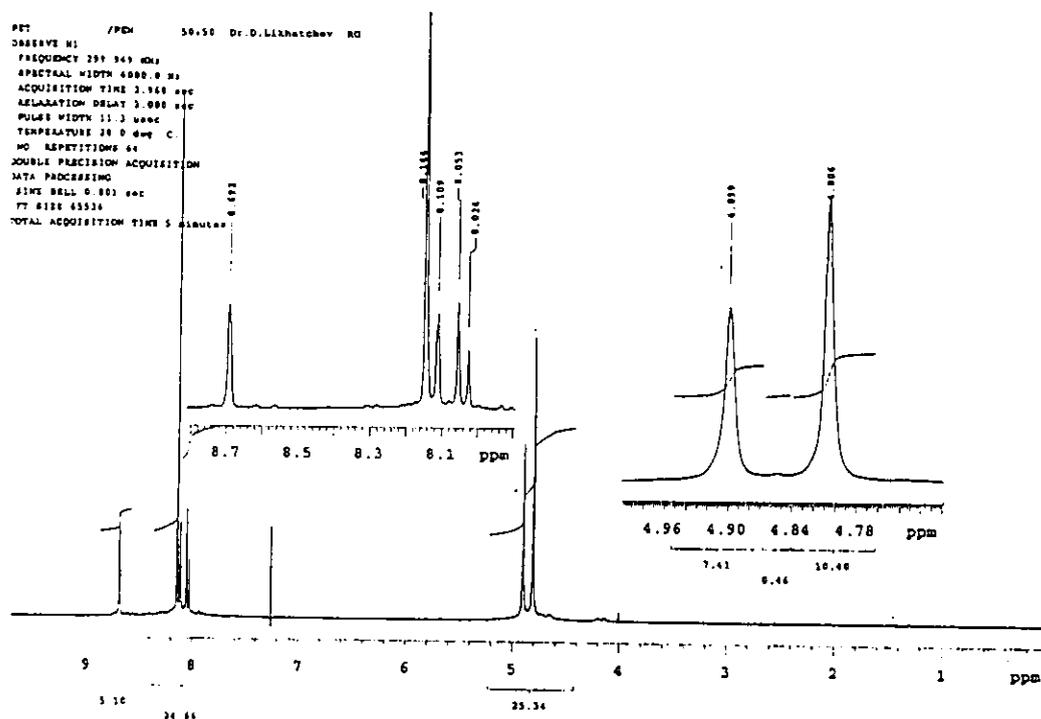


Fig. 4.14 Espectro de RMN H^1 para la mezcla física a una relación molar de 56/44 de PET/PEN realizada a temperatura ambiente.

Se realizó otra prueba a la misma concentración (56/44 % mol PET/PEN) via inyección reactiva a una temperatura de 300 °C. En esta prueba se puede observar la aparición de un tercer pico localizado en el intervalo de 4.849 ppm que corresponde a la señal del protón del copolímero de PET/PEN, como puede observarse en el espectro de RMN (fig 4.15). Esta mezcla se realizó a dos diferentes tiempos de residencia (6 y 18 minutos), obteniendo un incremento en el porcentaje de transesterificación conforme se incrementó el tiempo de reacción (ver apéndice C)

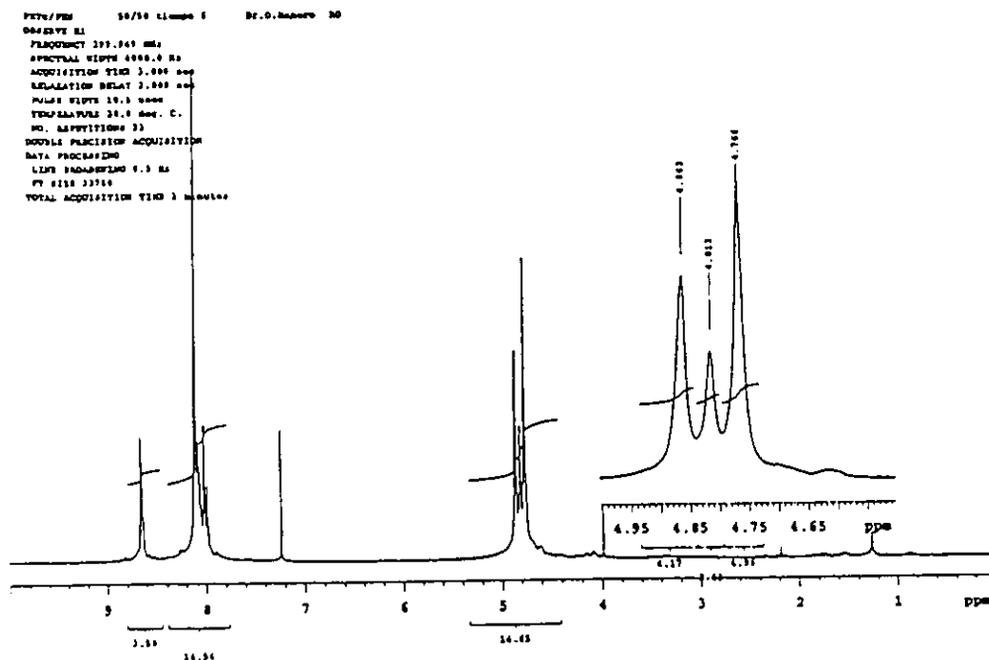


Fig. 4.15 Espectro de RMN H^1 para el copolímero de PET/PEN 56/44 % mol, obtenida por procesamiento reactivo a 300 °C.

Con la finalidad de conocer el comportamiento mecánico variando las concentraciones de PET/PEN se trabajó con dos concentraciones diferentes de PET/PEN (75/25 y 92/8 % mol), y diferentes tiempos de residencia (6, 12 y 18 minutos) con la finalidad de obtener diferentes % de transesterificación y determinar si la reacción influía en las propiedades mecánicas y térmicas de los copolímeros.

El porcentaje de transesterificación para los copolímeros de PET/PEN, después de la inyección reactiva fue determinado por la ecuación 2.1.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.17

Tabla 4.17 Resultados de % de transesterificación para los copolímeros PET/PEN a diferentes concentraciones y tiempos de residencia (minutos).

Concentración PET/PEN % mol	Intensidad	Intensidad	Intensidad	Porcentaje de Transesterificación
	TET	NEN	TEN	
92/8 (6)	44.73	4.55	3.81	7.17
92/8 (12)	18.10	1.30	1.70	8.40
92/8 (18)	14.82	1.19	2.10	11.59
75/25 (6)	20.41	6.53	4.85	15.25
75/25 (12)	14.32	4.44	6.56	17.53
75/25 (18)	27.85	8.40	6.34	19.72
56/44 (6)	4.96	4.17	2.43	21.02
56/44 (18)	7.30	5.27	5.22	29.34
56/44 mezcla física.	10.40	7.41	0.46	2.51

Ver espectros de RMN para los copolímeros anteriores en el apéndice C.

Resultados de % de transesterificación a diferentes concentraciones de PEN.

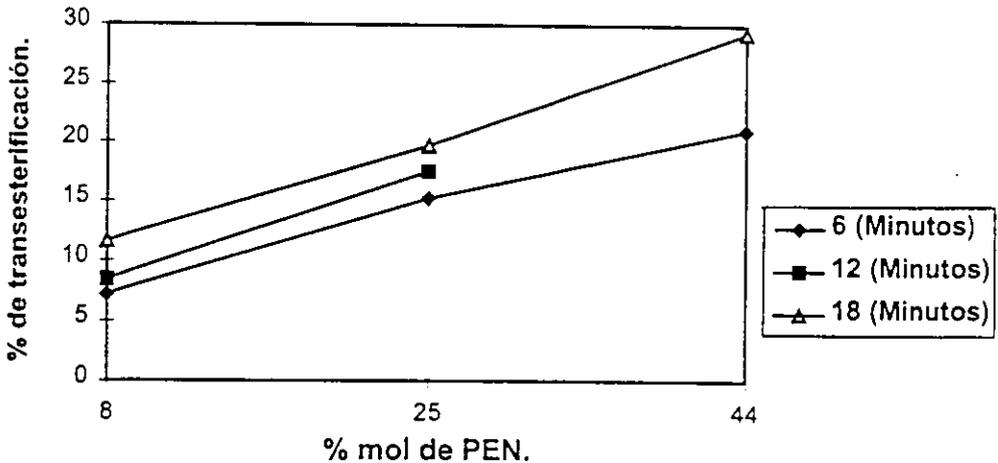


Fig. 4.16 Gráfica % mol de PEN vs % de transesterificación realizadas por inyección reactiva a 300 °C.

Como se muestra en la figura 4.16, el porcentaje de transesterificación aumenta conforme se incrementa el tiempo de residencia y la concentración. El incremento en el % de transesterificación para un tiempo de 6 a 18 minutos a una concentración de 92/8 y 75/25 % mol es de 4.47%; mientras para una concentración de 56/44 % mol al mismo tiempo, el incremento de % de transesterificación fue de 8.34

La mezcla 56/44 % mol de PET/PEN tuvo un mayor incremento de transesterificación. Esto puede ser debido al efecto de la concentración y al tiempo de reacción.

En la figura 4.17 se muestran los espectros para las composiciones de 92/8 y 72/25 % mol de PET/PEN con un tiempo de residencia de 6 minutos.

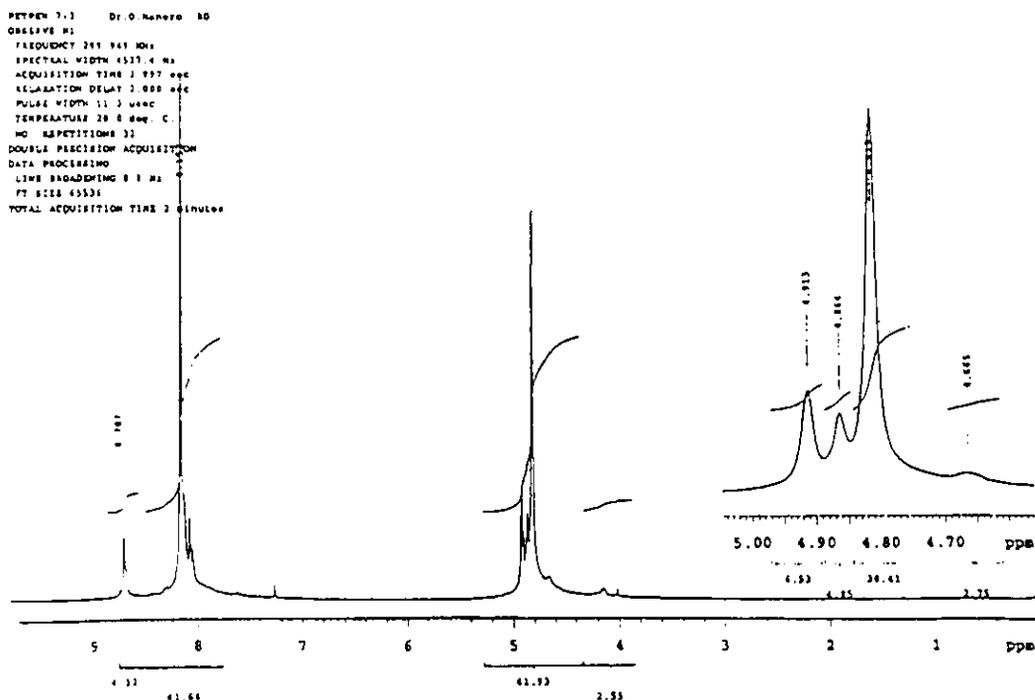


Fig. 4.17 Espectro de RMN H^1 de copolímero PET/PEN (75/25/ mol) obtenido por inyección reactiva a 300 °C con un tiempo de residencia de 6 minutos.

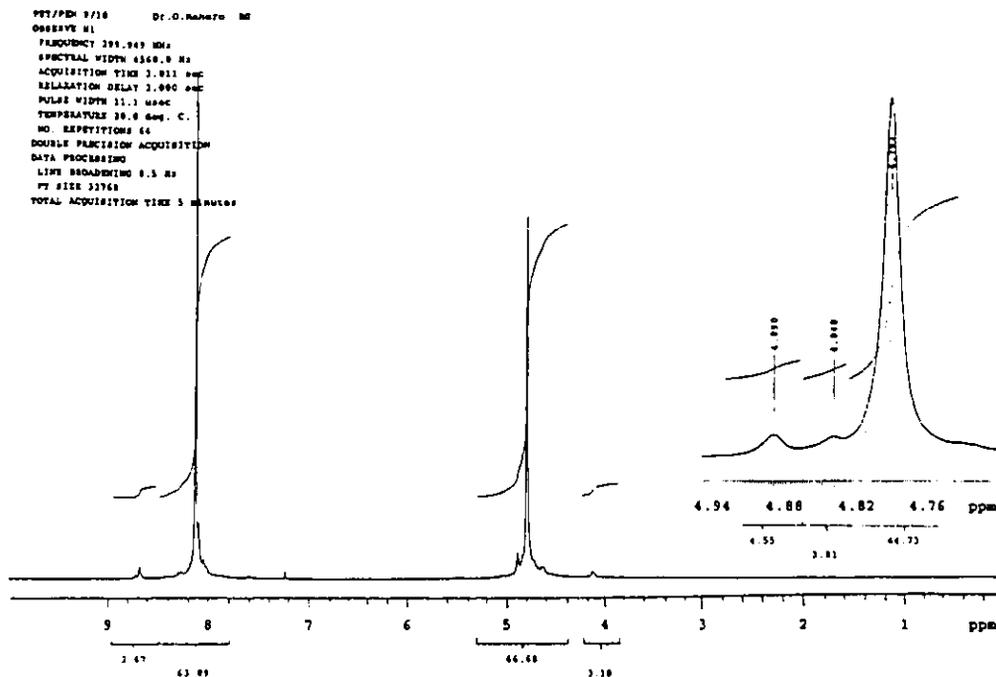


Fig. 4.18 Espectro de RMN H^1 de copolímero PET/PEN (92/8 %mol) obtenido por inyección reactiva a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ con un tiempo de residencia de 6 minutos.

Los resultados obtenidos por inyección reactiva se presentan en la tabla 4.18

Tabla 4.18 Deltas de transesterificación para los copolímeros PET/PEN obtenidos por inyección reactiva a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$

Porcentaje en peso de PET/PEN	Tiempo de residencia (min)	Porcentaje de Transesterificación	Δ Transesterificación
90/10	6	7.17	
70/30	6	15.25	8.08
50/50	6	21.02	5.77
90/10	12	8.40	
70/30	12	17.53	9.13
90/10	18	11.59	
70/30	18	19.72	8.12
50/50	18	29.34	9.62

Los resultados de porcentaje de transesterificación son similares para la concentración 50/50 % peso de PET/PEN tanto en la inyectora como para los resultados obtenidos en el extrusor mono husillo por Stewart²⁸. A un tiempo de 6 minutos se obtuvo un porcentaje de transesterificación del 21% en la inyectora a 300 °C, mientras que en el trabajo realizado por Stewart en un extrusor mono husillo, el porcentaje de transesterificación es del 27.7 % a 305 °C, con un tiempo de residencia de 4.5 minutos. Las deltas de porcentaje de transesterificación son las diferencias del porcentaje de transesterificación que existe al comparar las diferentes concentraciones al mismo tiempo de residencia. Para el caso de inyección reactiva las deltas de transesterificación (Δ de transesterificación) varían de 6 a 10 % a diferente concentración y a un mismo tiempo de residencia, (ver tabla 4.18).

Por otra parte Stewart²⁸, obtuvo los copolimeros de PET/PEN a diferentes concentraciones en un extrusor mono husillo a una temperatura de 305 °C, 90 r.p.m. con un tiempo de residencia de 4.5 minutos, obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 4.19:

Tabla 4.19 Resultados del % de transesterificación obtenidos por Stewart en el extrusor a 305 °C²⁸.

Porcentaje en peso de PET/ PEN	Tiempo (minutos)	Porcentaje de Transesterificación	Δ Transesterificación
50/50	4.5	27.7	
35/65	4.5	30.8	3.1
20/80	4.5	34.5	3.7

En la tabla anterior se puede observar que el intervalo que presentan estas deltas es de un 3 a un 3.7%, obteniendo una diferencia menor a los resultados obtenidos por inyección reactiva, los cuales las deltas fueron mayores (de un 6 a 10 %). Estas diferencias se pueden deber principalmente a que el tipo de mezclado es diferente y a la pequeña diferencia de la temperatura (5 °C). Cabe mencionar, que la temperatura es un factor importante para la reacción de transesterificación; a mayor temperatura se obtiene un mayor grado de transesterificación²⁸.

En la mezcla 92/8 % en mol de PET/PEN, la resolución del equipo en la integración de las señales que se traducen en composición mol de cada componente no es muy precisa como puede apreciarse en la figura 4.18. En este trabajo se utilizó un equipo de RMN H^1 con una resolución de 300 MHz. Mientras Stewart²⁸ utilizó un equipo de RMN H^1 con una resolución de 400 MHz. Otros investigadores han utilizado equipos con una resolución de 500 MHz, lo que equivale a una medición más precisa en cada una de las composiciones. Con lo que respecta a la concentración 92/8 % mol de PET/PEN, el error experimental puede estar implícito en la resolución del equipo que no es tan preciso para este caso.

En lo que respecta a la concentración, se puede decir que influye en el porcentaje de transesterificación, (ver figura 4.16) así como el tiempo de residencia. (ver tablas 4.18 y 4.19).

Por otra parte, los resultados obtenidos en la cámara de mezclado fueron los que se muestran en la tabla 4.20.

Tabla 4.20 Resultados de porcentaje de transesterificación para la cámara de mezclado realizados a una temperatura de 280 °C.

Porcentaje en peso de PET/PEN	Tiempo (minutos)	Porcentaje de Transesterificación	Δ Transesterificación
90/10	15	12.92	
70/30	15	17.48	4.56
50/50	15	20.84	3.36

Los resultados de las diferencias de los porcentajes de transesterificación (Δ de transesterificación 3.36 a 4.56%) en la cámara de mezclado son similares a los obtenidos por Stewart en el proceso de extrusión²⁸ (3 a 3.7 %).

Si se comparan estos resultados con los obtenidos por Kwan Yoon³⁰, el cual realizó la mezcla de PET/PEN vía solución. En este caso, la reacción de transesterificación se llevó a cabo por CDB donde no se desarrolló ningún trabajo mecánico. Ellos obtienen para una mezcla PET/PEN 50/50 a 280 °C y 15 minutos de reacción obteniendo un porcentaje de transesterificación del 10.1%. Comparando los resultados de la cámara de mezclado a esta misma concentración, temperatura y tiempo de reacción se obtuvo un 20.84 % de transesterificación.

Como se puede observar, en esta reacción en la que el trabajo mecánico (mezclado) no está presente, la reacción de transesterificación es la mitad del porcentaje de la reacción obtenida por mezclado. Esta es otra evidencia de la importancia del mezclado en la reacción de transesterificación. Además, cuando la mezcla es procesada tanto en el extrusor, como en la inyectora y en la cámara de mezclado, el porcentaje de transesterificación es similar.

En este mismo trabajo realizado por Kwan Yoon³⁰ se muestra una cinética de reacción a una concentración PET/PEN de 50/50 % en peso para diferentes tiempos de reacción realizados por calorimetría diferencial de barrido (CDB) a una temperatura de 280 °C en la cual se determinó la viscosidad intrínseca para esta mezcla a los diferentes tiempos de reacción. En este trabajo, se obtuvo un incremento en la viscosidad intrínseca conforme aumenta el % de transesterificación (ver figura 2.8 a.b). En este caso la reacción se ve influenciada únicamente por temperatura.

Con lo que respecta a las investigaciones realizadas en el presente trabajo, se puede concluir que la degradación que se obtuvo se puede deber al trabajo mecánico que se lleva a cabo dentro del extrusor, a las condiciones de procesamiento y peso molecular inicial de los polímeros de PET y PEN.

Para las mezclas obtenidas en la cámara de mezclado también se determinó la viscosidad intrínseca obteniendo una disminución en ésta; tal como se verá en la sección 4.2.3 del presente capítulo. En este caso los resultados fueron muy similares a los que obtuvo Jacques Devaux et al.²⁰ para el sistema PET/PBT, ya que el peso molecular disminuyó conforme se incrementaba el tiempo de residencia las mezclas poliméricas para este trabajo se desarrollaron en un extrusor (ver figura 2.5).

La resonancia magnética nuclear es una herramienta muy útil porque a parte de calcular el % de reacción (transesterificación), que se lleva a cabo en el sistema PET/PEN y proporciona información acerca de la microestructura del copolímero PET/PEN, tal como la longitud de secuencias de PET y PEN (L_n PET y L_n PEN) y el grado al azar (B). El porcentaje de transesterificación se calculó mediante la ecuación 2.1, la cual relaciona las intensidades de los protones de las unidades de los etilenos que están unidos a los tereftalatos, naftalatos y a los del copolímero (PET/PEN).

Como ya se había mencionado en el capítulo II, si la longitud de cadena es pequeña la estructura tiende a conformarse como un copolímero al azar y si la longitud de cadena es grande la estructura tiende a conformarse en un copolímero en bloque.

Para un copolímero conformado al azar $B=1$, si $B < 1$ las unidades tendieran a conformarse en bloques y si el valor de $B = 0$ esta será una mezcla de homopolímeros, tal como se había mencionado en el capítulo II. Estos valores se calcularon con las ecuaciones 2.2, 2.3, mientras que la conformación de copolímero (B) se calculó mediante la ecuación 2.4. Los resultados se presentan a continuación en la tabla 4.21:

Tabla 4.21 Cálculo de la microestructura (B) del copolímero PET/PEN a diferentes concentraciones, vía inyección reactiva a 300 °C.

% mol de PET/PEN	L_n PET	L_n PEN	L_n PET/PEN	% mol PET	% mol PEN	% mol PET/PEN	L_n (TET)	L_n (TEN)	B
90/8 (6)	44.73	4.55	3.81	0.84	0.09	0.07	24.00	2.57	0.46
(12)	18.10	1.30	1.78	0.85	0.06	0.08	21.25	1.50	0.78
(18)	14.82	1.19	2.10	0.82	0.07	0.12	13.66	1.16	1.04
75/25 (6)	20.41	6.53	4.85	0.64	0.21	0.15	8.53	2.80	0.55
(12)	14.32	6.56	4.44	0.56	0.26	0.18	6.22	2.88	0.61
(18)	27.85	6.34	8.40	0.65	0.15	0.20	6.50	1.50	1.02
56/44 (6)	4.96	4.17	2.43	0.43	0.36	0.21	4.09	3.42	0.67
(18)	7.30	5.27	5.22	0.41	0.30	0.29	2.82	2.06	1.17
Mez. Física	10.40	7.41	0.46	0.57	0.41	0.03	38.00	27.33	0.06

Como se muestra en la tabla 4.21 conforme aumenta la reacción de transesterificación que es inducida por la temperatura y tiempos de reacción, la longitud de secuencia promedio de PET y PEN disminuye debido a la conformación de un copolímero al azar, mientras que el grado al azar (B) tiende a 1.0 por la misma razón.

Para una mezcla física el grado al azar es cero puesto que el copolímero tiene una estructura en bloque y las longitudes de secuencia son grandes.

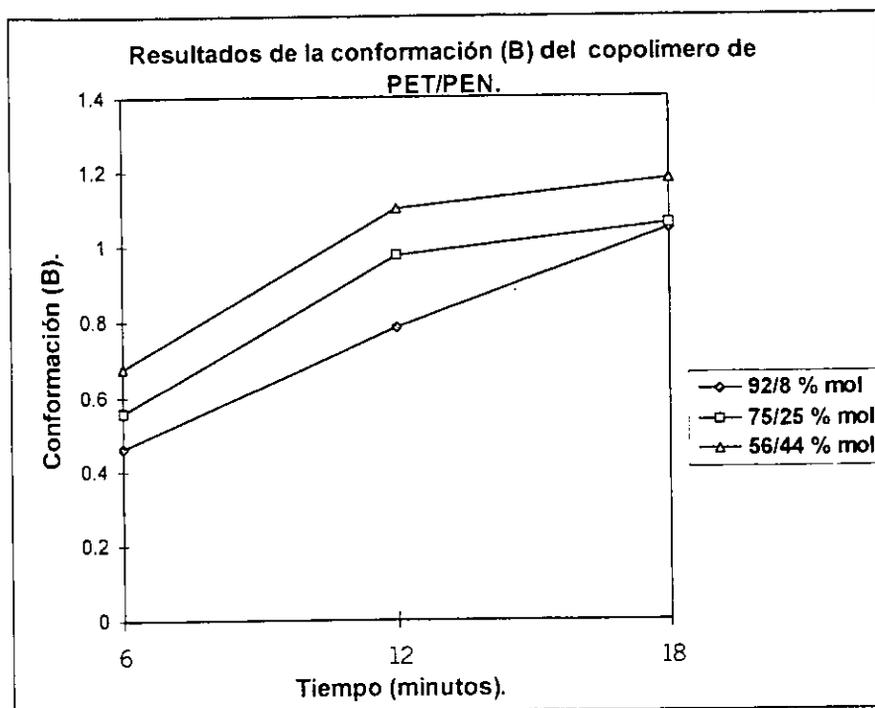


Fig. 4.19 Grado al azar (B) de los copolímeros de PET/PEN a diferentes concentraciones, obtenidas por inyección reactiva a una temperatura de 300 °C.

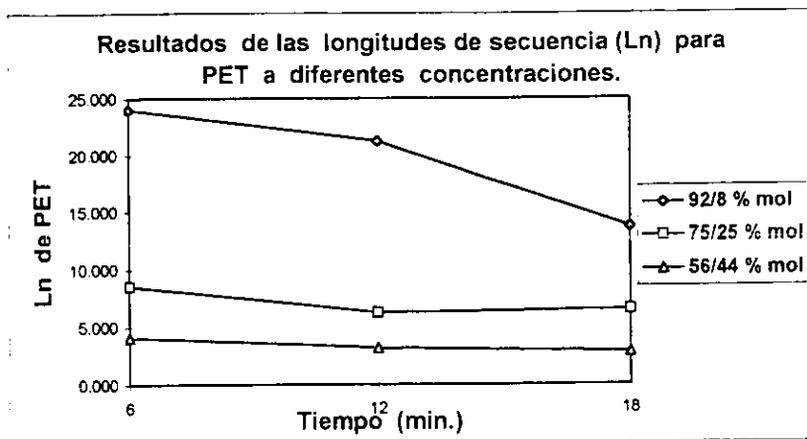


Fig. 4.20 Gráfica longitud de secuencia de PET (Ln de PET) vs tiempo (min) para diferentes concentraciones PET/PEN obtenidas a 300 °C por inyección reactiva.

Los resultados que se muestran en la fig. 4.20, concuerdan con lo que se había mencionado en el capítulo II, ya que conforme se incrementó el tiempo de residencia las longitudes de las secuencias de PET y PEN disminuyeron, como resultado de la estructura del copolímero al azar ($B \approx 1$); la longitud de secuencia disminuye conforme se disminuyó la concentración de PET.

Otro factor que también influyó fue el tiempo de residencia, ya que conforme se aumentó éste se incrementó la formación de una estructura al azar, debido al avance de la reacción.

4.2.3 Resultados de viscosidad intrínseca (η).

La viscosidad intrínseca se determinó para algunas muestras realizadas por inyección reactiva, utilizando las ecuaciones 3.1 y 3.2 se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 4.22:

Tabla 4.22 Resultados de Viscosidad intrínseca (η).

COPOLÍMERO	C (g/dl)	T (seg.)	To (seg.)	η_r	η (dl/g)
PET/PEN 92/8 (6)	0.4016	91	78	1.166	0.3916
PET/PEN 92/8 (18)	0.4012	88	78	1.128	0.3053
PET/PEN 75/25 (6)	0.4028	90	78	1.361	0.3619
PET/PEN 75/25 (18)	0.4124	87	78	1.115	0.2685

Por otra parte, se puede observar que la viscosidad intrínseca disminuye conforme se incrementa el tiempo de residencia. Para el caso de mezcla 75/25 % mol de PET/PEN la degradación fué mayor en comparación con del copolímero 92/8 % mol. Esto se puede deber a que hay una mayor cantidad de PEN en la primera muestra (75/25), además el PEN presentó una viscosidad intrínseca inicial de 0.5105 dl/g, contribuyendo a obtener un copolímero con una viscosidad más baja; Debido a esto, no se obtuvo un copolímero con buenas propiedades mecánicas.

Relacionando los resultados de las longitudes de secuencias se puede decir que ha medida que se reduce el tamaño de la secuencia esta tiende a formar un copolímero al azar. Al ser las cadenas más cortas disminuye la viscosidad y en consecuencia el peso molecular (ver Fig. 4.19) Esto es debido a la degradación por el esfuerzo mecánico que esta implícito en el procesamiento reactivo. Si comparamos los resultados obtenidos con los de la literatura³⁰ podemos observar una diferencia, ya que en esta referencia se reporta que mientras el tiempo de reacción se incrementa, también se incrementa la viscosidad intrínseca (ver figura 2.8); pero la diferencia es que ellos obtienen al copolímero de PET/PEN por solución y la reacción de transesterificación la realizaron por calorimetría diferencial de barrido. En este caso, no se está utilizando ningún esfuerzo mecánico, ya que la reacción de transesterificación se lleva a cabo únicamente por la difusión de calor.

4.2.4 Caracterización térmica.

En base a los resultados de la caracterización térmica por calorimetría diferencial de barrido (CDB) para los polímeros puros de PET y PEN, se determinó correr las pruebas para las mezclas en un intervalo de temperaturas de 0 °C a 300 °C, en atmósfera inerte (N₂) a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min. Mediante esta técnica se determinó la miscibilidad de las mezclas.

Si la mezcla presenta dos componentes miscibles, presentará una sola temperatura de transición vítrea (T_g) que es intermedia entre la de cada componente individual. Este parámetro marca la transición de un polímero de un estado vítreo al estado plástico y puede emplearse para medir el grado de miscibilidad. También se puede considerar a una mezcla miscible cuando ésta presenta dos T_g's pero con una diferencia de temperaturas de 10 °C como máximo. Por otra parte, una mezcla inmiscible, presenta distintas fases (continua y dispersa), cada una de ellas con una T_g idéntica a la de los componentes individuales.

Para el caso de las mezclas de PET/PEN se ha determinado que es miscible cuando es obtenida por solución tal como lo reporta Dae Woo³². Los componentes de PET y PEN fueron disueltos en un 1/3 (en volumen) de ácido trifluoroacético, cloroformo, y posteriormente fueron precipitadas con metanol. El tratamiento de calentamiento fué realizado por CDB las mezclas fueron sometidas a diferentes temperaturas (270, 280, y 290 °C) a una velocidad de calentamiento de 200 °C bajo una atmósfera de nitrógeno.

En la figura 4.21 se muestran los termogramas de CDB que obtuvo Dae Woo³²

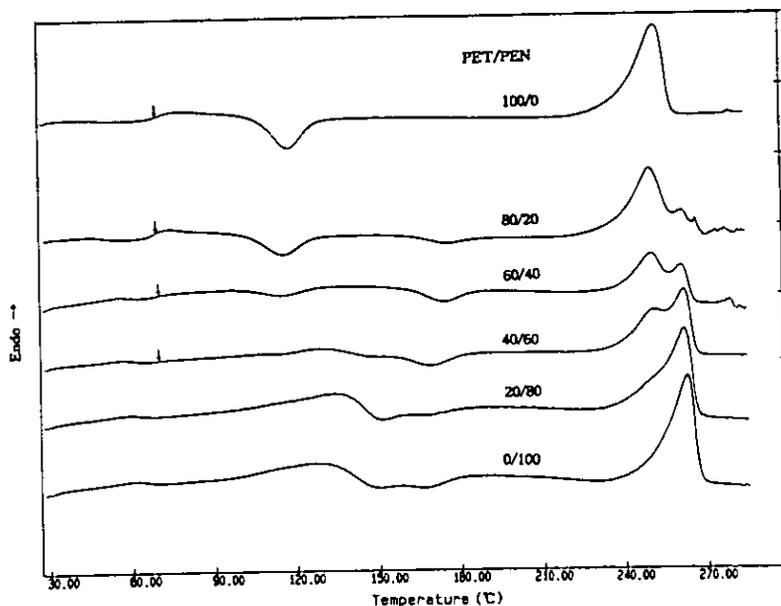


Fig. 4.21 Termogramas de las mezclas de PET/PEN preparadas por solución por Dae Woo³².

En la figura 4.21, se puede observar como el PET puro muestra una Tg a 70 °C y una Tm a 252 °C, precedida por un pico de cristalización a 118 °C. El PEN mostró una Tg al rededor de 117 °C y una Tm de 262 °C. La temperatura de cristalización de el PEN no se observa tan claramente como la del PET. Una Tg fue observada en las mezclas a la misma temperatura que la Tg del PET puro. Esto sugiere la inmiscibilidad de las mezclas.

Por otra parte Stewart²⁸ es el único investigador que ha reportado resultados acerca del procesamiento reactivo de los copolímeros de PET/PEN. Con lo que respecta a la miscibilidad de este sistema, Stewart atribuyó la transparencia de los copolímeros como una evidencia de miscibilidad. Además, afirmó que una mezcla menor al 10 u 8 por ciento de transesterificación era opaca, por lo tanto era inmiscible.

La temperatura de transición vítrea (T_g), también fue calculada mediante la ecuación de Fox (ecuación 2.5, capítulo II) de la cual se obtuvieron los resultados que se observan en la tabla 4.23

Tabla 4.23 Resultados de T_g experimental, para los copolímeros de PET/PEN

COPOLÍMERO PET/PEN	T_g Experimental ($^{\circ}\text{C}$)	Técnica empleada
92/8 (6)	66.50	CDB
92/8 (12)	68.71	
92/8 (18)	73.09	

Ver termogramas en el apéndice A.

Como se puede observar en la tabla 4.23 la temperatura de transición vítrea se incrementa conforme aumenta el tiempo de residencia. Esto se puede deber a que entre mayor sea el tiempo de residencia se incrementa el porcentaje de reacción entre un polímero y otro y la microestructura del copolímero tiende a la conformación al azar. Por otra parte se puede observar que la temperatura de transición vítrea teórica es mayor que la experimental.

El copolímero 92/8 % mol de PET/PEN, presentó una sola T_g como se puede observar en la figura 4.22. Esto puede deberse a que se encuentra en mayor proporción la cantidad de PET, ya que la T_g que se obtuvo es más representativa del PET ($T_g=78.58^{\circ}\text{C}$)

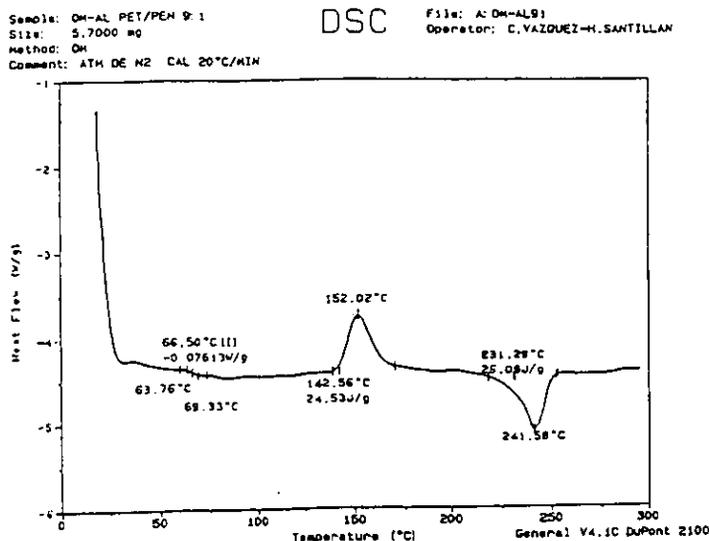


Fig. 4.22 Termograma de CDB de copolímero PET/PEN 92/8 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.

Para el caso de las muestras de 75/25 % mol PET/PEN, se tuvo que utilizar la técnica de análisis termomecánico (ATM), obteniendo los siguientes resultados.

Tabla 4.24 Resultados de T_g experimental para el copolímero PET/PEN 75/25 % mol a diferentes tiempos de residencia.

COPOLÍMERO PET/PEN	T_g Experimental (°C)	Técnica empleada
75/25 (6)	68.93 y 84.99	ATM
75/25 (12)	73.67 y 109.12	
75/25 (18)	76.45 y 108.68	

Ver termogramas en el apéndice A.

Como se puede observar en la tabla 4.24, para el caso de la mezcla 75/25 de PET/PEN, se obtuvieron dos T_g 's (ver fig. 4.23), con una diferencia de temperatura mayor de 10 °C por lo que se considera como una mezcla inmiscible.

Sample: DM-AL PETc/PEN:9109 70/30
 Size: 0.3745 mm
 Method: DETERMINACION Tg
 Comment: ATM DE N2 GAL 20°C/MIN fuerza=0.5N

TMA

File: C:\DM-AL70309.177
 Operator: C. VAZQUEZ-H. SANTILLAN
 Run Date: 2-Oct-97 11:28

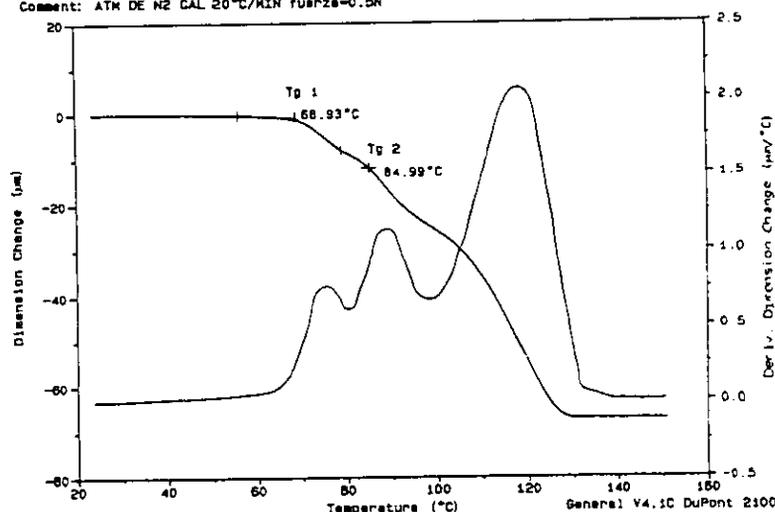


Fig. 4.23 Termograma de ATM del copolímero PET/PEN 75/25 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.

Las T_g 's experimentales fueron menores que las esperadas teóricamente, esto puede ser debido a que los copolímeros obtenidos presentan una cristalinidad muy baja. Esto se puede observar en las tablas 4.3 y 4.4, donde los polímeros de PET y PEN presentaron una cristalinidad aproximadamente del 30%, pero después del procesamiento reactivo de los copolímeros de PET/PEN, ésta se redujo hasta 1% de cristalinidad (calculada mediante la técnica de Rayos X). La literatura ⁴¹ reporta que cuando se reduce la fase cristalina, se reducen las interacciones entre las cadenas, obteniendo como resultado la disminución de la T_g .

Con lo que respecta al tiempo de residencia, conforme se incrementa el tiempo se va incrementando los valores de las Tg's.

El copolímero de PET/PEN 56/44 % mol, presentó una sola Tg y los cálculos teóricos (99 °C) fueron semejantes a los obtenidos experimentalmente (100.89 °C) (ver fig. 4.24). Por lo que se deduce que a esta concentración la mezcla es miscible.

Tabla 4. 25 Resultados de Tg experimental para el copolímero de PET/PEN 56/44 a diferentes tiempos de residencia.

COPOLÍMERO PET/PEN	Tg Experimental (°C)	Técnica empleada
56/44 mezcla física	•	
56/44 (6)	100.89	CDB
56/44 (12)	•	

• No se determino.

Ver termogramas en el apéndice A.

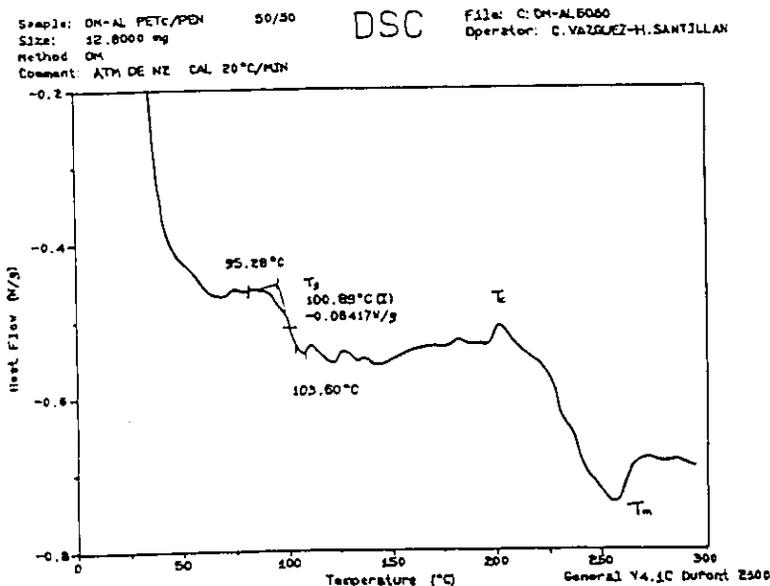


Fig. 4.24 Termograma de CDB del copolímero PET/PEN 56/44% mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.

4.2.5 Cristalización.

Otra técnica que también se utilizó fue la de rayos X, la cual se empleó para calcular el porcentaje de cristalinidad de las mezclas obteniendo los resultados que se muestran en la tabla 4.26

Tabla 4.26 Resultados del porcentaje de cristalinidad calculado por rayos X.

COPOLÍMERO PET/PEN	Area total	Área amorfa	Área cristalina
92/8 (6)	100	99.15	0.85
92/8 (12)	100	99.09	0.91
92/8 (18)	100	98.99	1.01
75/25 (6)	100	99.03	0.97
75/25 (12)	100	98.97	1.03
75/25 (18)	100	98.76	1.24
56/44 (6)	100	•	•
56/44 (12)	100	•	•

• No se determino.

Ver apéndice B

Como se puede observar en las figuras 4.25 y 4.26 los materiales que se obtienen, se consideran como materiales amorfos por lo que los resultados obtenidos en la caracterización térmica concuerdan con las estructuras amorfas que se obtuvieron.

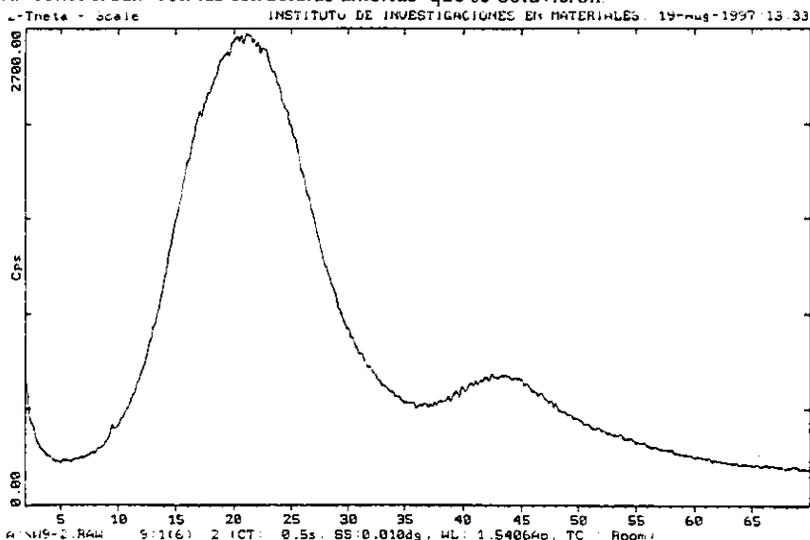


Fig. 4.25 Espectro de rayos X para el copolímero de PET/PEN 92/8% mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.

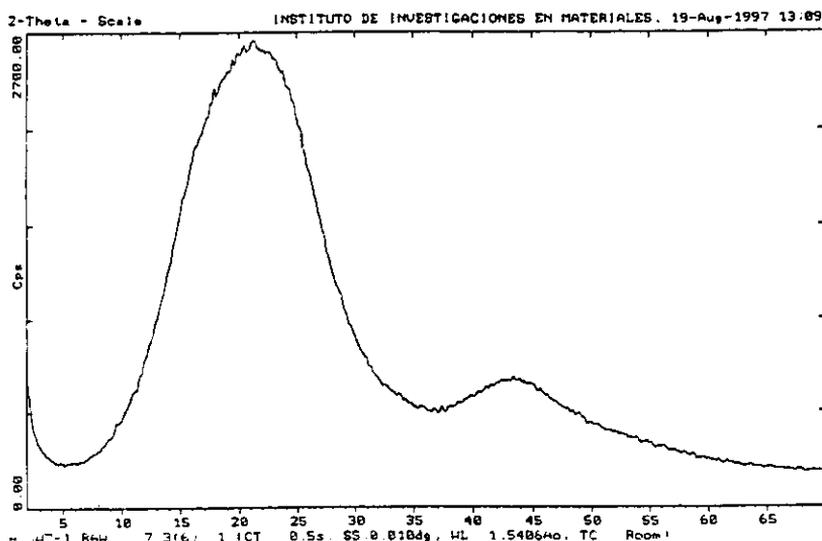


Fig. 4.26 Espectro de rayos X para el copolímero PET/PEN 75/25% mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.

4.2.6 Resultados de temperatura de deflexión al calor.

Como se puede observar en la figura 4.27 se obtuvo un ligero incremento en la temperatura de deflexión al calor bajo carga de las mezclas de PET/PEN, debido al incremento de concentración de PEN.

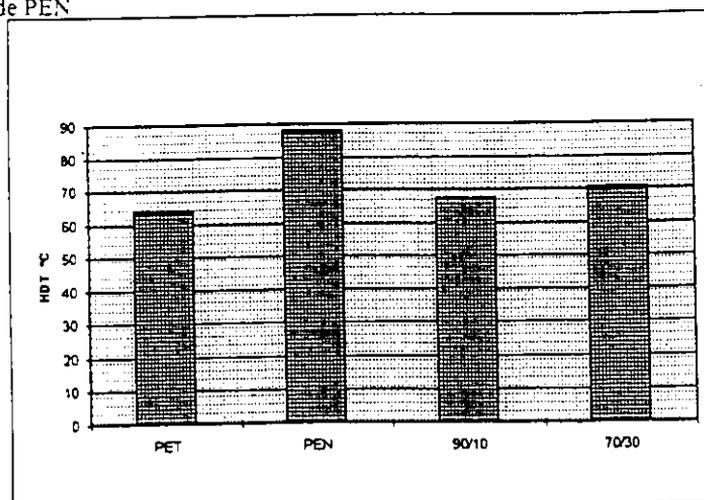


Fig. 4.27 Resultados de temperatura de deflexión al calor bajo carga de los copolímeros de PET/PEN a 300 °C por inyección reactiva.

El incremento de la temperatura de deflexión al calor bajo carga de los copolímeros PET/PEN es ligeramente mayor al que presenta el PET puro, debido al contenido de PEN en el copolímero. Para el PET puro, el cambio de temperatura de deflexión al calor bajo carga máximo fue de 63 °C y para el copolímero con un 10% de PEN fue de 67 °C, mientras que con un 30% de PEN fue de 70 °C, por lo que el incremento es mínimo. Esto puede ser debido a la degradación que sufre el material durante el procesamiento. En la tabla 4.27 se muestran los resultados obtenidos

Tabla. 4.27 Resultados de temperatura de deflexión al calor bajo carga, para los copolímeros de PET/PEN a diferentes concentraciones y tiempos de residencia.

COPOLÍMERO % mol de PET/PEN	TDC (°C) experimental
75/25 (6)	68.70
75/25 (12)	69.10
75/25 (18)	70.30
92/8 (6)	64.10
92/8 (12)	65.90
92/8 (18)	67.30

El cambio de temperatura de deflexión al calor bajo carga, se incrementó conforme se incrementaba el tiempo de residencia.

4.2.7 Resultados de pruebas mecánicas (tensión).

Los resultados de las pruebas mecánicas para los copolímeros 92/8 y 75/25 % mol PET/PEN fueron realizadas de acuerdo a la norma ASTM D638-91 obteniendo los resultados mostrados en la tabla 4.28:

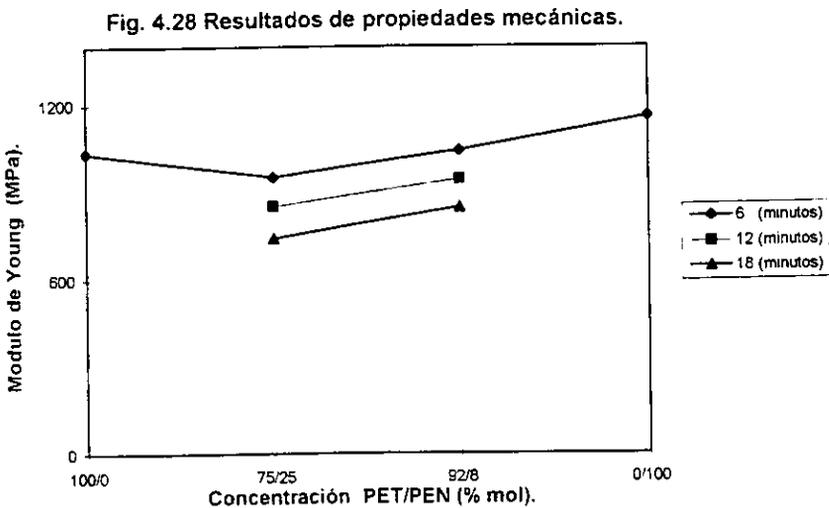
Tabla 4.28 Resultados de pruebas mecánicas de los copolímeros de PET/ PEN via inyección reactiva a 300 °C.

COPOLIMERO PET/PEN%mol	ESFUERZO MÁXIMO A LA TENSIÓN (MPa)	DEFORMACION A LA RUPTURA (mm)	MODULO DE YOUNG (MPa)
100/0	53.75	273.50	1036.00
0/100	73.48	18.58	1159.00
92/8 (6)	52.44	208.43	922.94
92/8 (12)	51.78	200.10	902.76
92/8 (18)	51.23	190.75	845.35
75/25 (6)	58.09	17.30	906.01
75/25 (12)	57.63	14.17	899.44
75/25 (18)	56.62	11.42	897.60

Ver apéndice D. (gráficas esfuerzo vs deformación)

Para el copolímero de PET/PEN 56/44% mol no se realizaron pruebas mecánicas ya que resultó ser muy quebradizo.

Como se puede observar en los resultados, las propiedades de los copolímeros de PET/PEN para las dos diferentes concentraciones no presentaron ningún incremento en ninguna de las propiedades mecánicas. Al contrario, se obtuvo una disminución notable sobre todo con lo que respecta a la deformación a la ruptura.



En la figura 4.28 se puede observar que cuando se incrementó el tiempo de residencia el Modulo de Young disminuyó, esto fue debido a la degradación que sufrió el copolímero en el procesamiento.

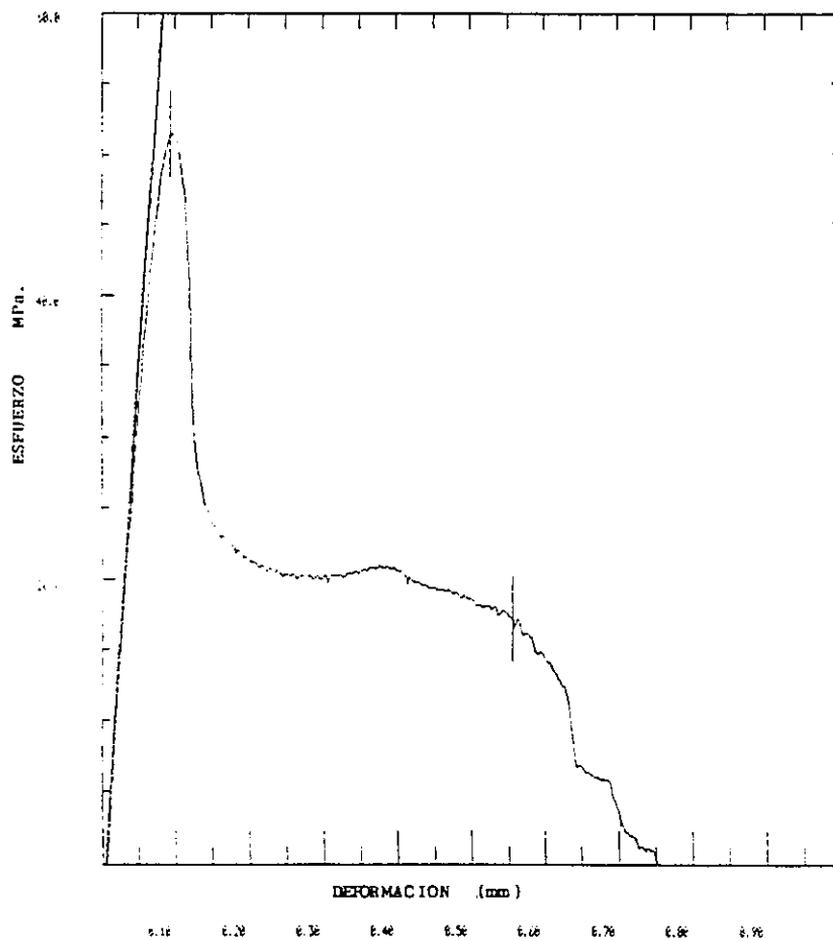


Fig. 4.29 Gráfica esfuerzo vs deformación del copolímero PET/PEN 92/8% con un tiempo de residencia de 6 minutos.

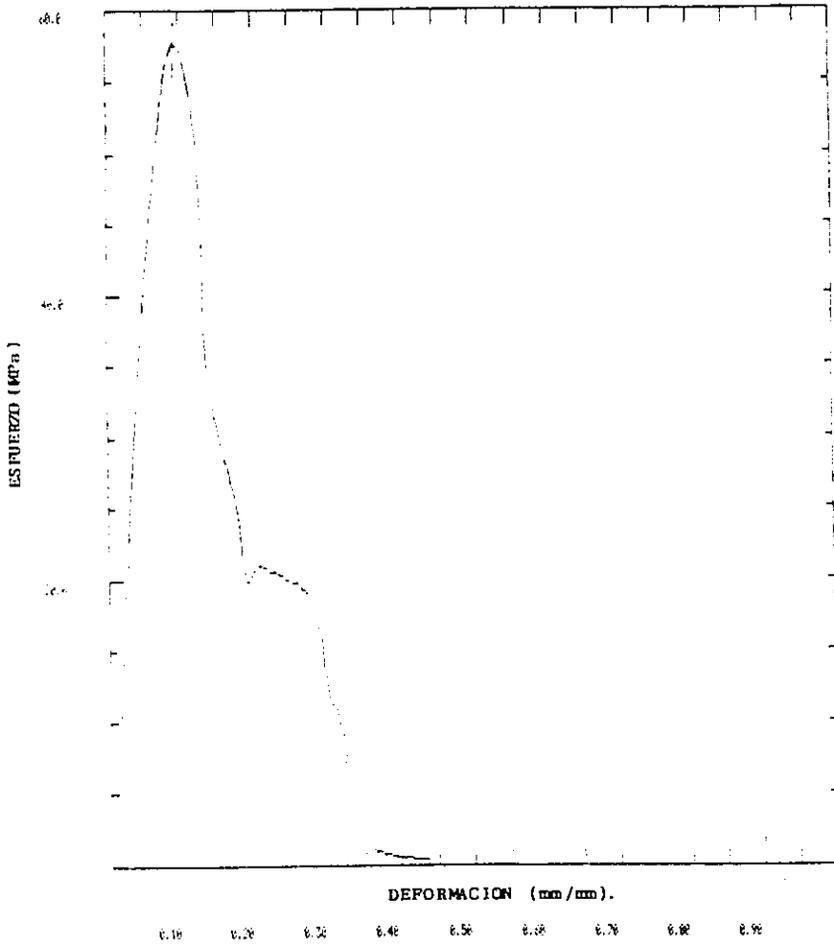


Fig. 4.30 Gráfica esfuerzo vs deformación de PET/PEN (75/25% mol) con un tiempo de residencia de 6 minutos.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

5.1 Conclusiones.

- Al finalizar las investigaciones del presente trabajo se puede concluir que los copolimeros procesados tanto en la inyectora como en la cámara de mezclado sufren una degradación. A pesar de que el PET tiene un peso molecular inicial mayor (32,000g /mol) comparado con el del PEN (24,500 g/mol), para PET se obtuvo una degradación del 48%, mientras que para PEN fue del 39%. Para un tiempo de 20 minutos de procesamiento a 280 °C el PET se degradó un 66% y el PEN un 46%. En conclusión el PET se degrada más fácilmente que el PEN, a pesar de haber tenido un peso molecular ($M\eta$) inicial mayor que el PEN.
- El PET sufre una degradación térmica y oxidativa por las condiciones de procesamiento (temperatura, tiempo, secado, atmósfera inerte, entre otros) mientras que el PEN a pesar de haber presentado un peso molecular inicial más pequeño (24,500 g/mol) fue más estable.
- El porcentaje de transesterificación que se obtuvo en la cámara de mezclado para una concentración 50/50 % peso procesada a una temperatura de 280 °C a 32 rpm durante 15 minutos fue de 20.84%. Estos resultados fueron diferentes los obtenidos en las investigaciones realizadas por Kwan Yoon³⁰, quién realizó la mezcla de PET/PEN 50/50 % mol vía solución a una temperatura de 280 °C obteniendo un porcentaje de transesterificación de 10.1 %. Para este caso la reacción de transesterificación se llevó a cabo por CDB, donde no hay ningún trabajo mecánico implícito.

- Por otra parte también se determinó la viscosidad intrínseca para los copolímeros a diferentes tiempos de reacción; obteniéndose un incremento en la viscosidad intrínseca conforme aumenta el % de transesterificación.
- No se puede determinar si reacción de transesterificación influye en las propiedades mecánicas, ya que éstas se ven directamente afectadas por la degradación del peso molecular y la cristalinidad.
- La microestructura que se obtuvo fue una estructura conformada al azar y ésta se incrementó conforme aumenta el tiempo de procesamiento. El porcentaje de transesterificación se incrementó al aumentar el tiempo de residencia.
- Por otra parte, se obtuvo que las propiedades térmicas (temperatura de transición vitrea y temperatura de deflexión al calor bajo carga) se incrementaron conforme aumenta el porcentaje de transesterificación, mientras que para las propiedades mecánicas (esfuerzo a la tensión, desplazamiento al rompimiento y el módulo de Young), disminuyeron debido a la degradación.

5.2 Recomendaciones.

- Se recomienda utilizar polímeros de PET y PEN con pesos moleculares altos, sobre todo porque el PET se degrada más fácilmente. O bien que se agregue un aditivo (extendedor de cadena), tal como el fosfito de trifenilo, el cual se ha utilizado para el copolímero de PET/PC con excelentes resultados; ya que se incrementa el peso molecular evitando la disminución de éste por degradación.
- También se recomienda procesar en una atmósfera de N_2 y secar los materiales antes de ser procesados.
- Estudiar las condiciones de procesamiento adecuadas para evitar la excesiva degradación del copolímero final de PET/PEN, también se recomienda estudiar y lograr una cristalinidad adecuada.
- Realizar investigaciones con lo que respecta a la microestructura (conformación del nuevo copolímero).

APENDICE A. CARACTERIZACION TERMICA

APENDICE B. ESPECTROS DE RAYOS X.

APENDICE C. RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE H¹.

APENDICE D. GRAFICAS ESFUERZO VS DEFORMACIÓN.

Sample: OH-AL PET/PEN 9:1

Size: 5.7000 mg

Method: QM

Comment: ATH DE N2 CAL 20°C/MIN

DSC

File: A: OH-AL91

Operator: C.VAZQUEZ-H.SANTILLAN

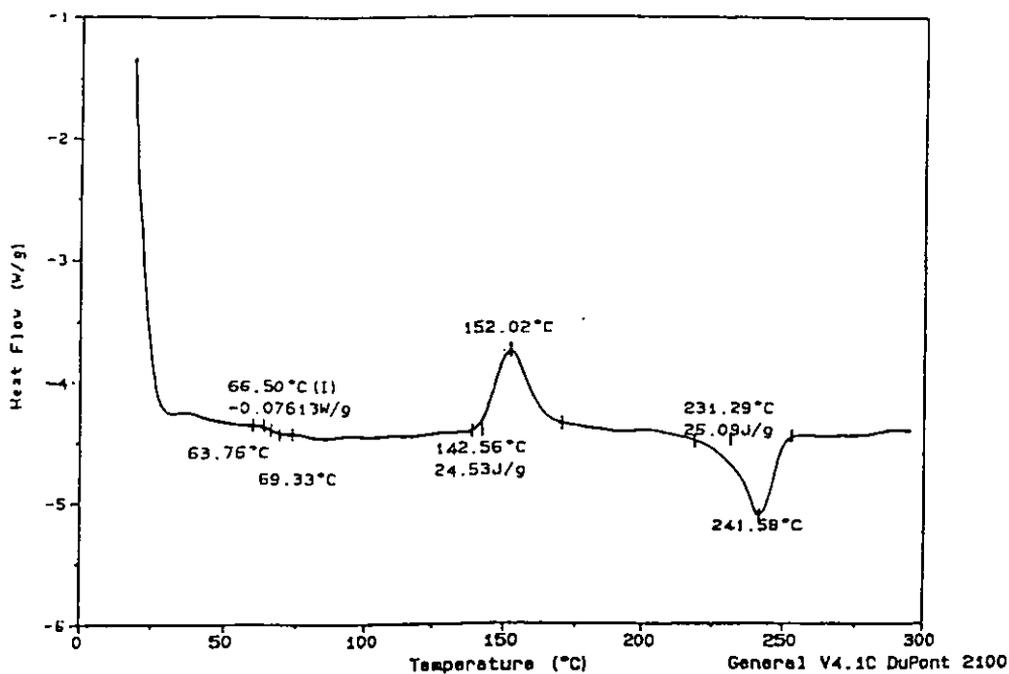


Fig. A.1 Termograma de CDB para el copolímero PET/PEN 92/8 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.

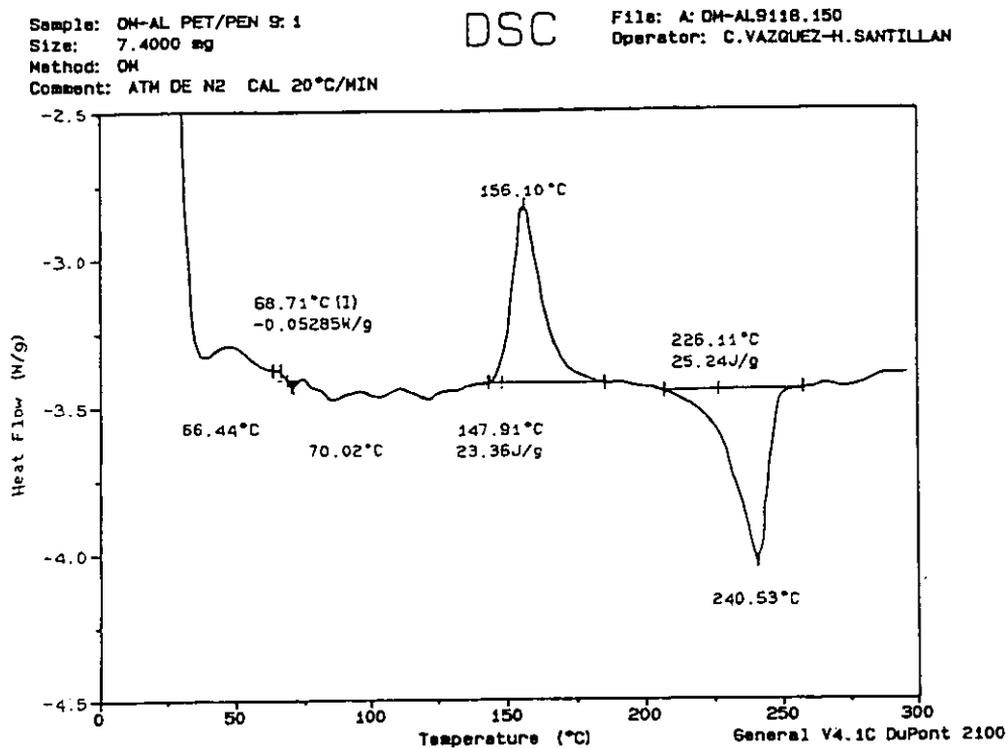


Fig. A.2 Termograma de CDB para el copolímero PET/PEN 92/8 % mol con un tiempo de residencia de 12 minutos.

Sample: OM-AL PET/PEN 91.

Size: 7.1000 mg

Method: OM

Comment: ATM DE N2 CAL 20°C/MIN.

DSC

File: C:OM-AL9138.312

Operator: C.VAZQUEZ-H.SANTILLAN

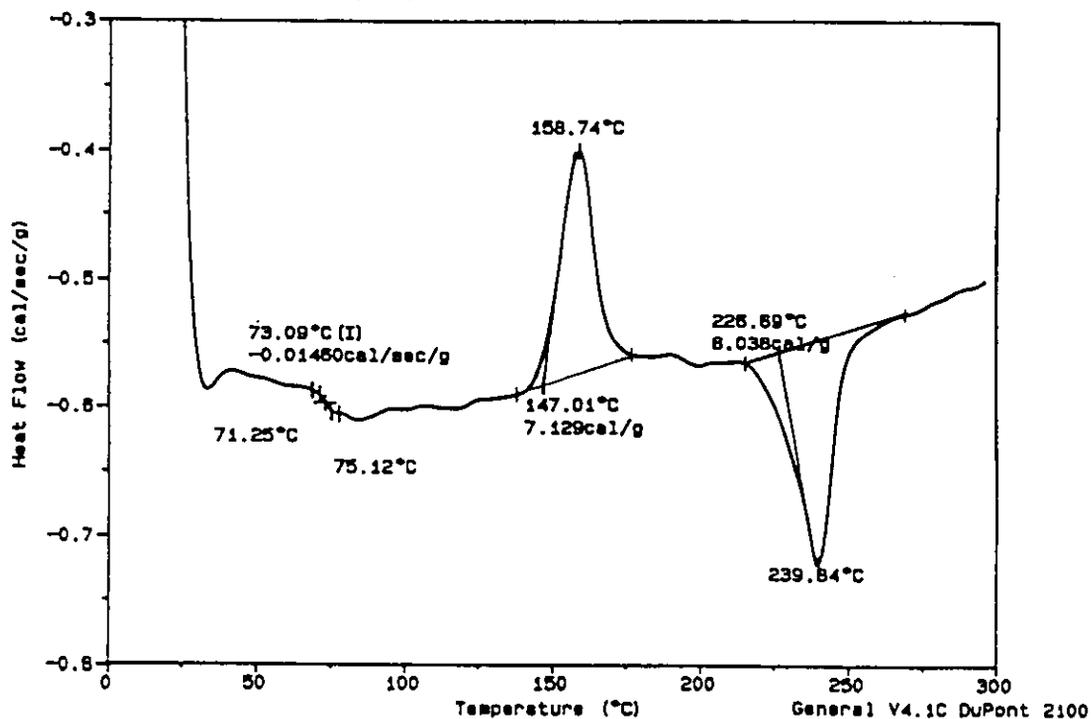


Fig. A.3 Termograma de CDB para el copolimero PET/PEN 92/8 % mol con un tiempo de residencia de 18 minutos.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Sample: DM-AL PETc/PEN19109 70/30
Size: 0.3745 mm
Method: DETERMINACION TG
Comment: ATM DE N2 CAL 20°C/MIN fuerza=0.5N

TMA

File: G: DM-AL703
Operator: C.VAZQUEZ-H.SANTILLAN

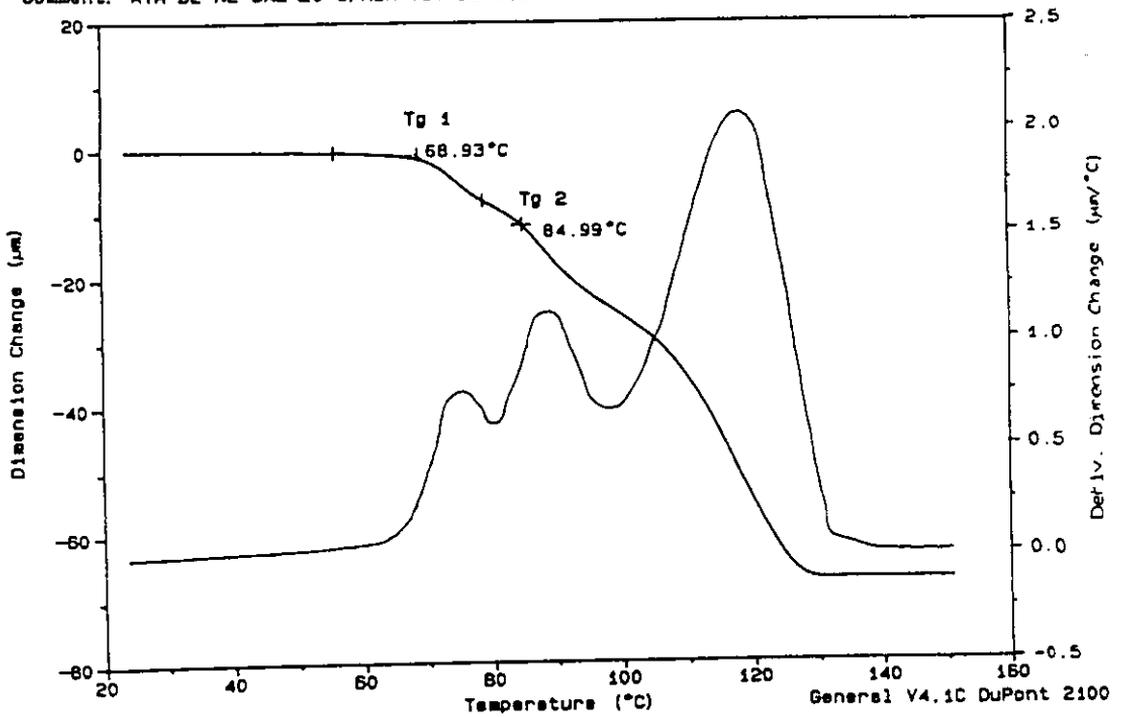


Fig. A.4 Termograma de ATM para el copolímero PET/PEN 75/25 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.

Sample: DM-AL PETc/PEN19109 70/30

Size: 0.3038 mm

Method: DETERMINACION TG

Comment: ATM DE N2 CAL 20°C/MIN fuerza=0.5N

TMA

File: C: DM-AL73

Operator: C.VAZQUEZ-H.SANTILLAN

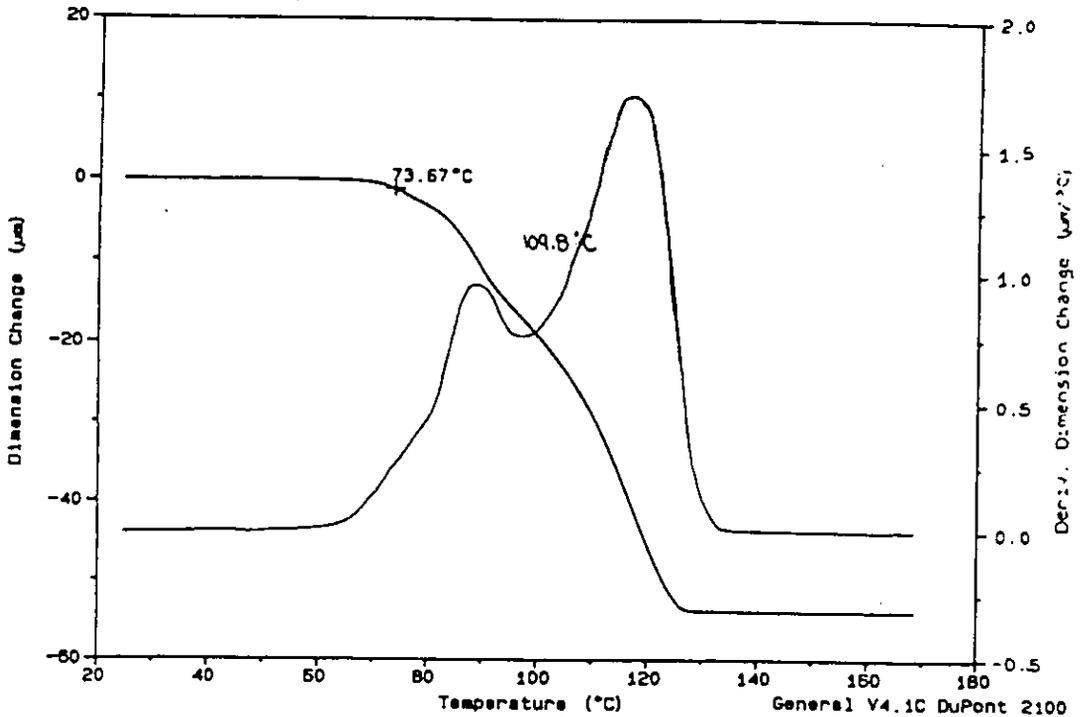


Fig. A.5 Termograma de ATM para el copolímero PET/PEN 75/25 % mol con un tiempo de residencia de 12 minutos.

Sample: DM-AL PET/PEN 70/30
 Size: 0.3512 mm
 Method: DETERMINACION TS
 Comment: ATM DE N2 CAL 20°C/MIN fuerza=0.0N

TMA

File: G:DM-AL73
 Operator: C.VAZQUEZ-RAMOS

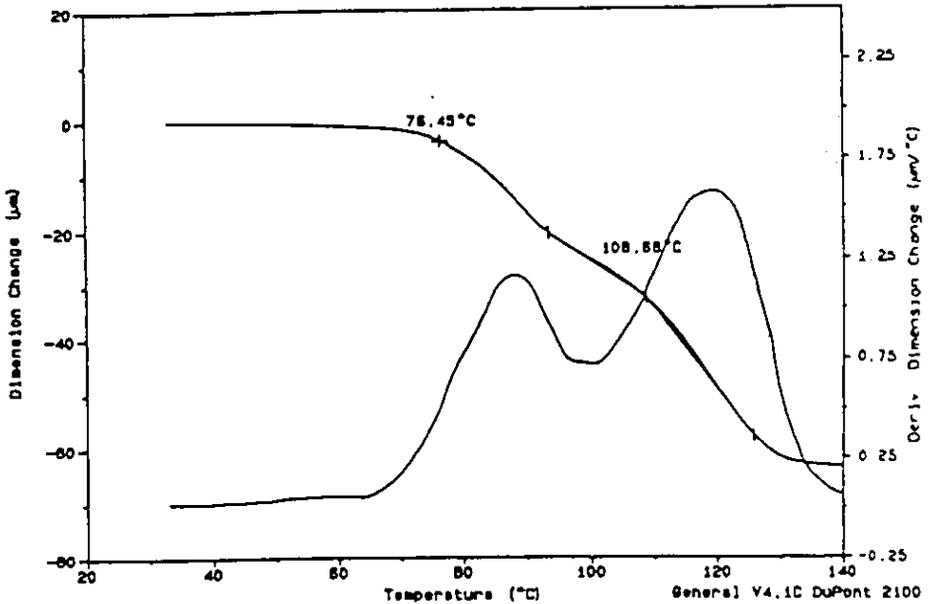


Fig. A.6 Termograma de ATM para el copolímero PET/PEN 75/25 % mol con un tiempo de residencia de 18 minutos.

Sample: OM-AL PETc/PEN 50/50
 Size: 12.8000 mg
 Method: OM
 Comment: ATM DE N2 CAL 20°C/MIN

DSC

File: C:\OM-AL6050
 Operator: C.VAZQUEZ-H.SANTILLAN

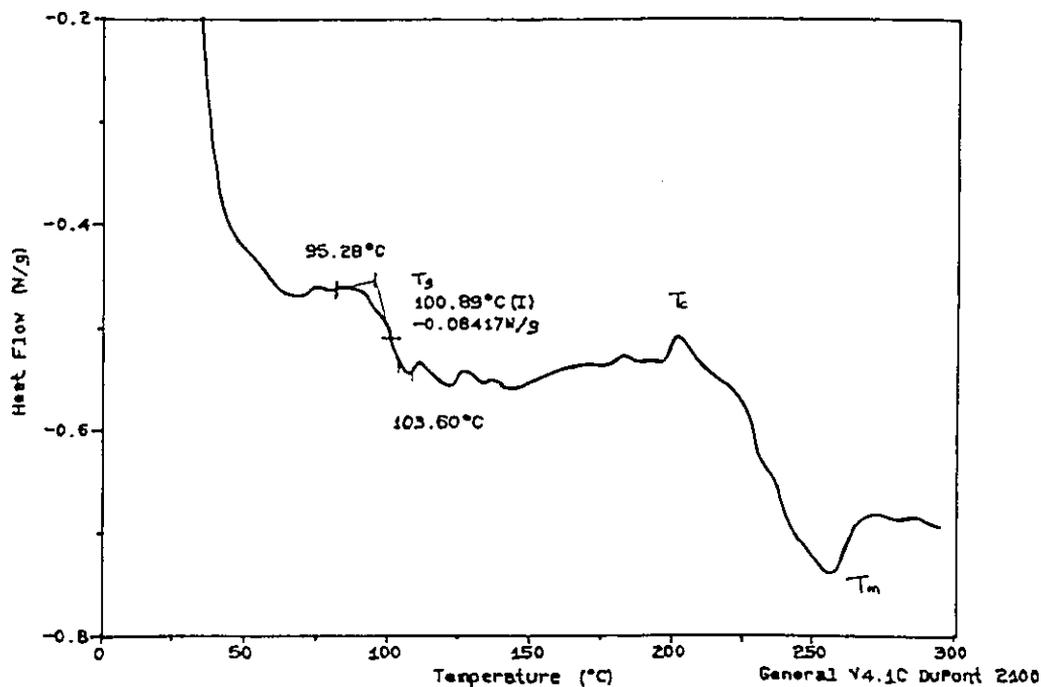


Fig. A.7 Termograma de CDB para el copolímero PET/PEN
 56/44 % mol con un tiempo de residencia 6 minutos.

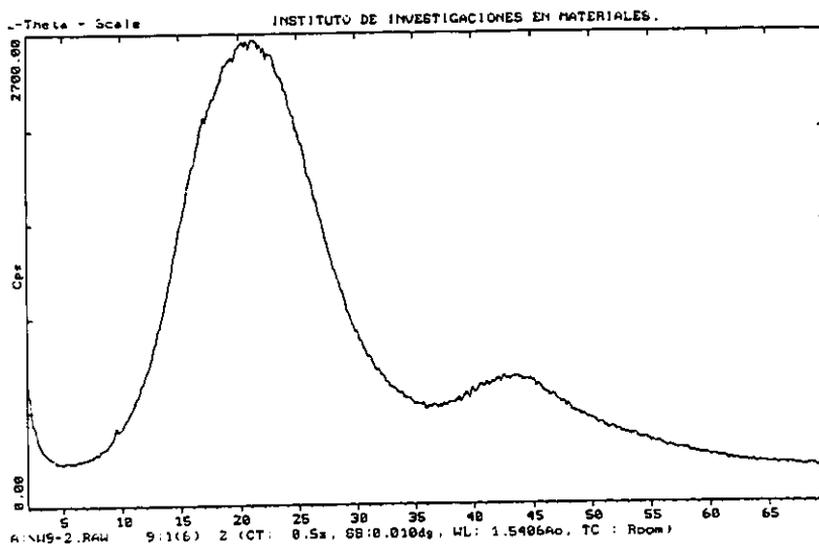


Fig. B.1 Espectro de RX para el copolímero PET/PEN
92/8 % mol con un tiempo de residencia 6 minutos.

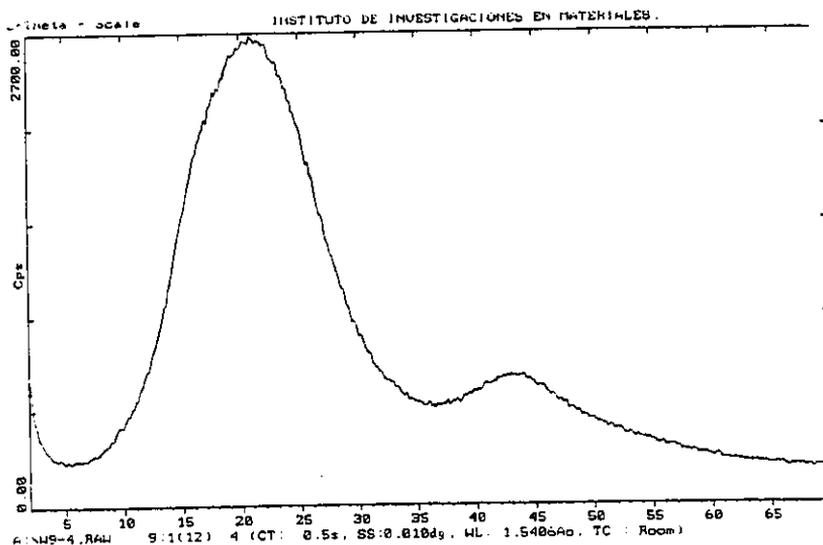


Fig. B.2 Espectro de RX para el copolímero PET/PEN
92/8 % mol con un tiempo de 12 minutos.

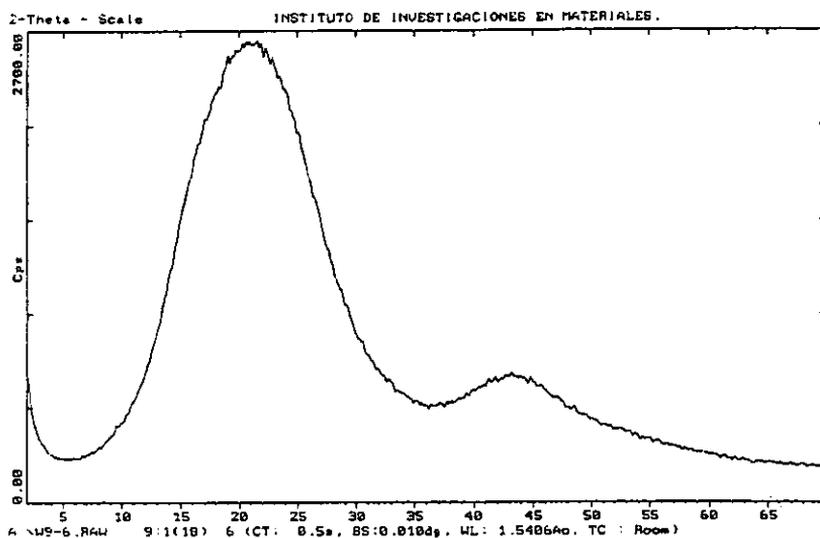


Fig. B.3 Espectro de RX para el copolímero PET/PEN
92/8 % mol con un tiempo de residencia de 18 minutos.

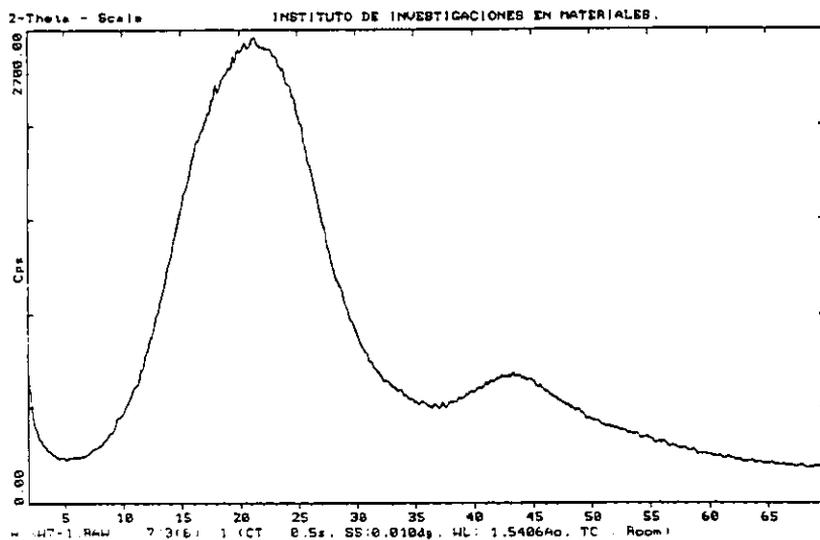


Fig. B.4 Espectro de RX para el copolímero PET/PEN
75/25 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.

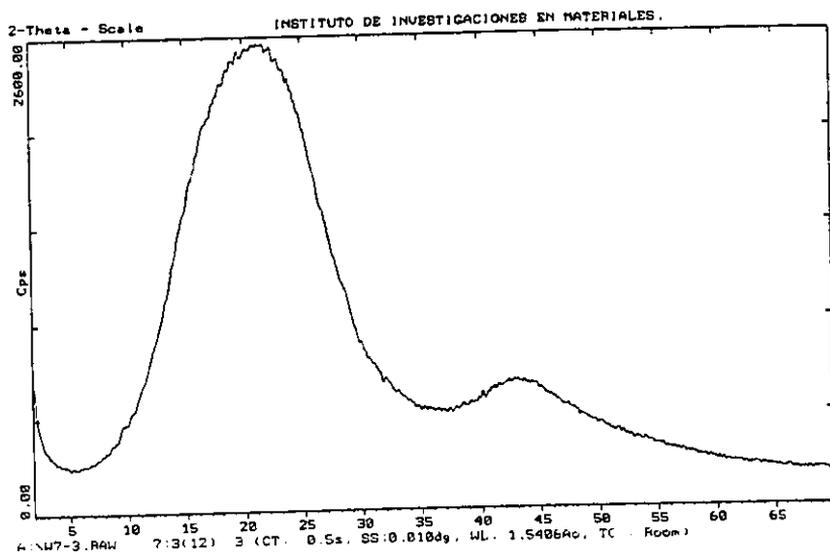


Fig. B.5 Espectro de RX para el copolímero PET/PEN
75/25 % mol con un tiempo de residencia de 12 minutos.

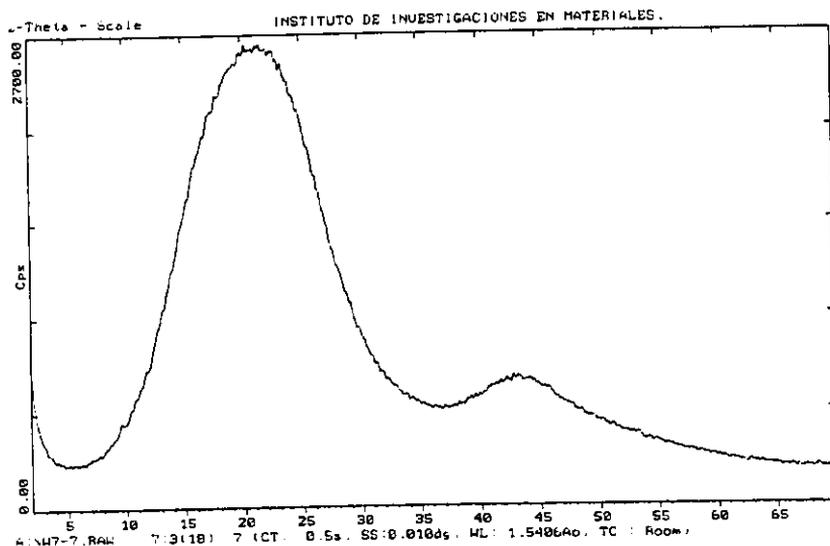


Fig. B.6 Espectro de RX para el copolímero PET/PEN
75/25 % mol con un tiempo de residencia de 18 minutos.

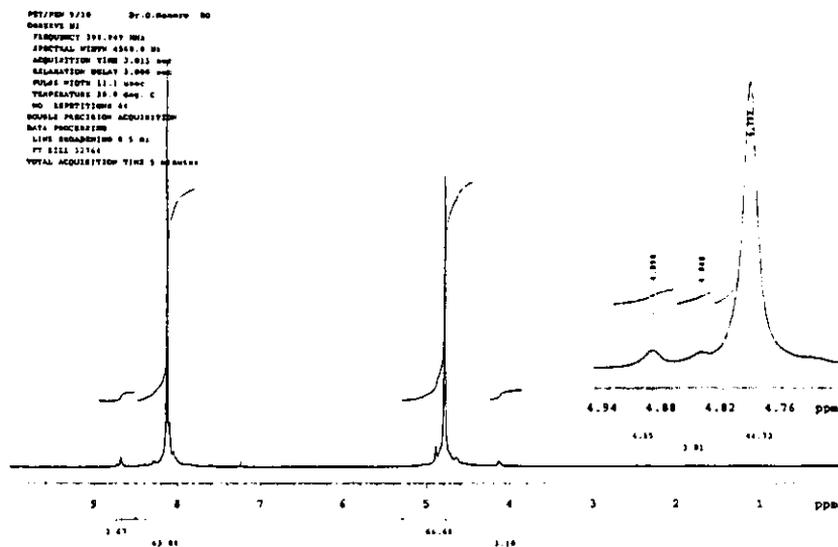


Fig. C.1 Espectros de RMN H¹ para el copolímero de PET/PEN 92/8 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.

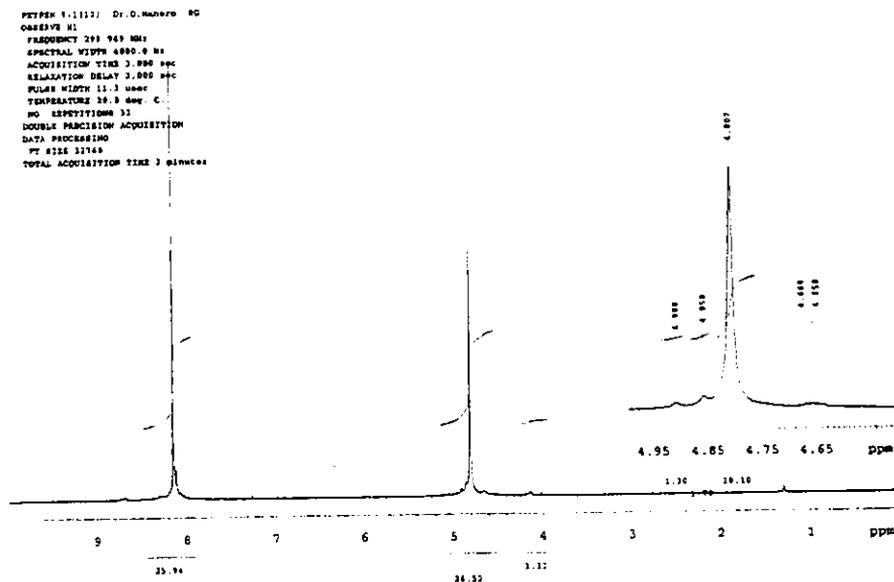


Fig. C.2 Espectros de RMN H¹ para el copolímero de PET/PEN 92/8 % mol con un tiempo de residencia de 12 minutos.

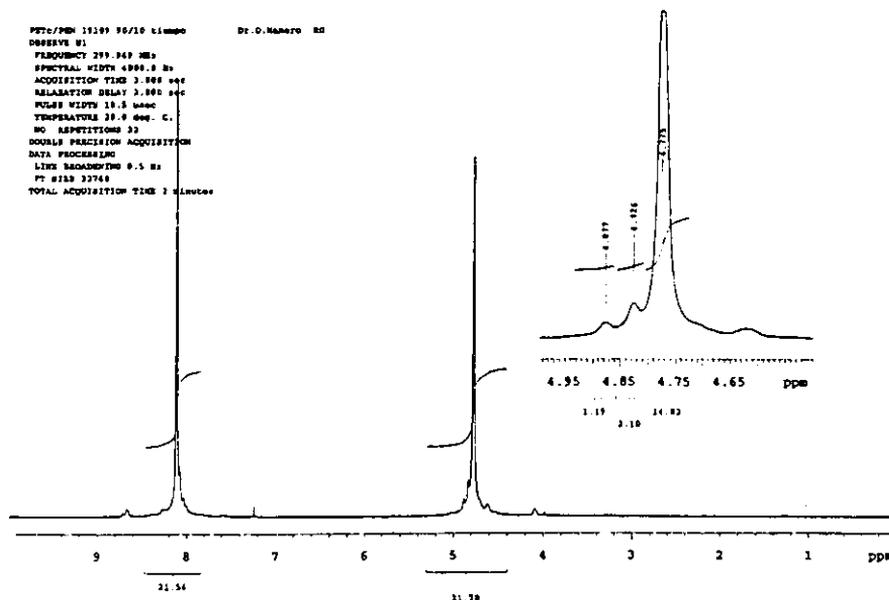


Fig. C.3 Espectros de RMN H¹ para el copolímero de PET/PEN 92/8 % mol con un tiempo de residencia de 18 minutos.

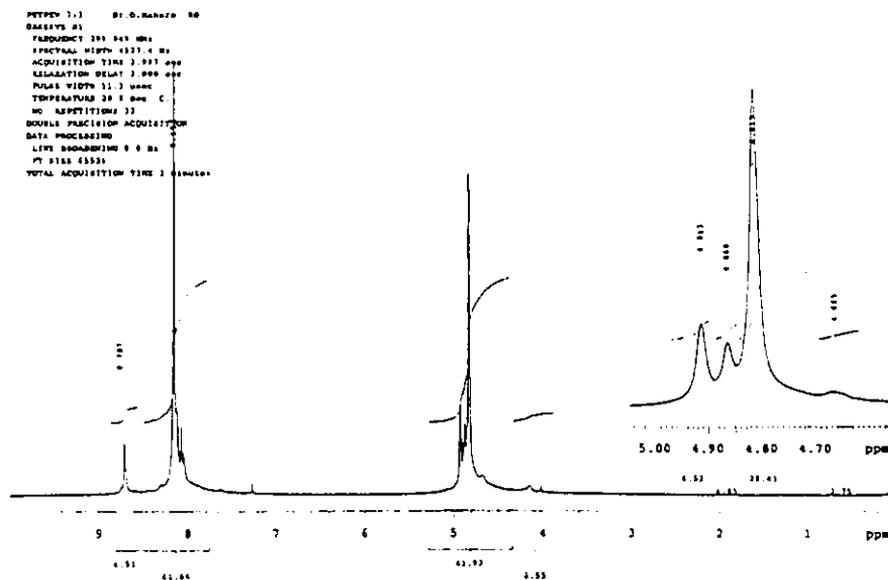


Fig. C.4 Espectros de RMN H¹ para el copolímero de PET/PEN 75/25 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.

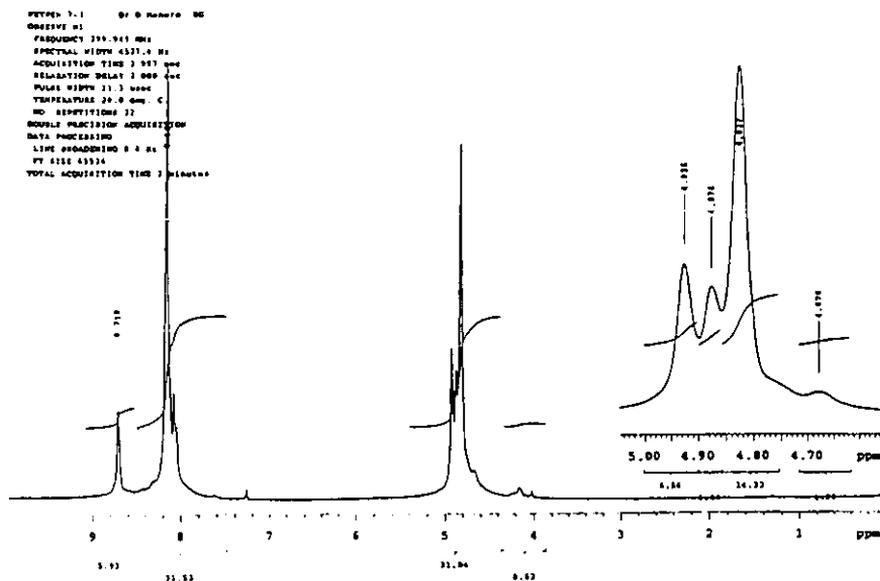


Fig. C.5 Espectros de RMN H¹ para el copolímero de PET/PEN
 75/25 % mol con un tiempo de residencia 12 minutos.

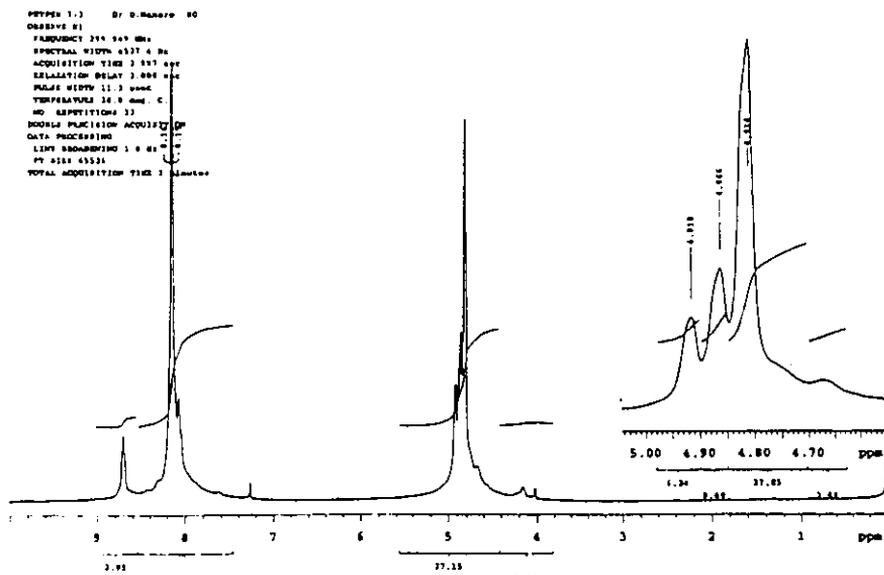
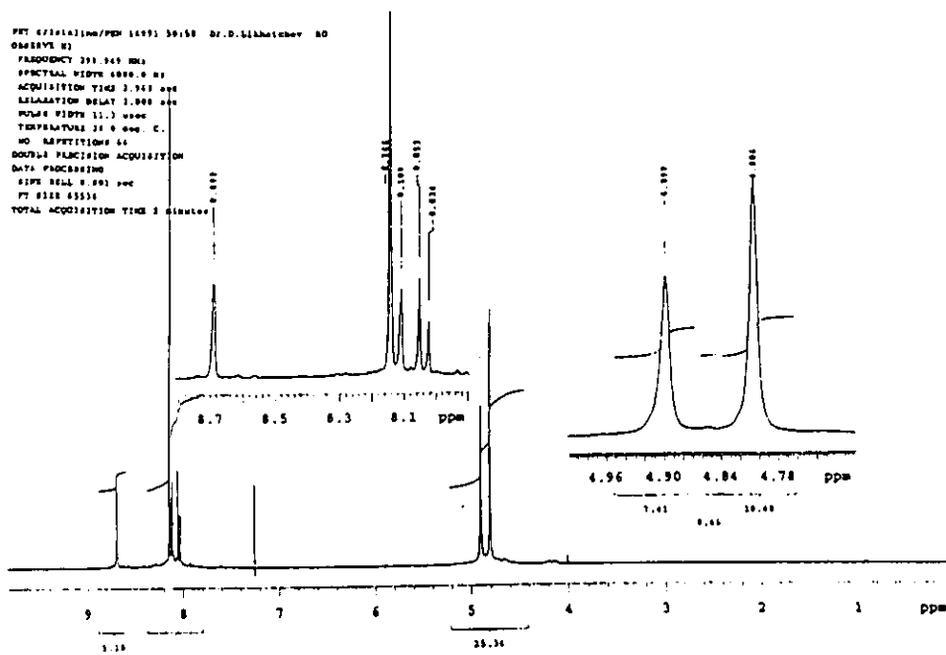
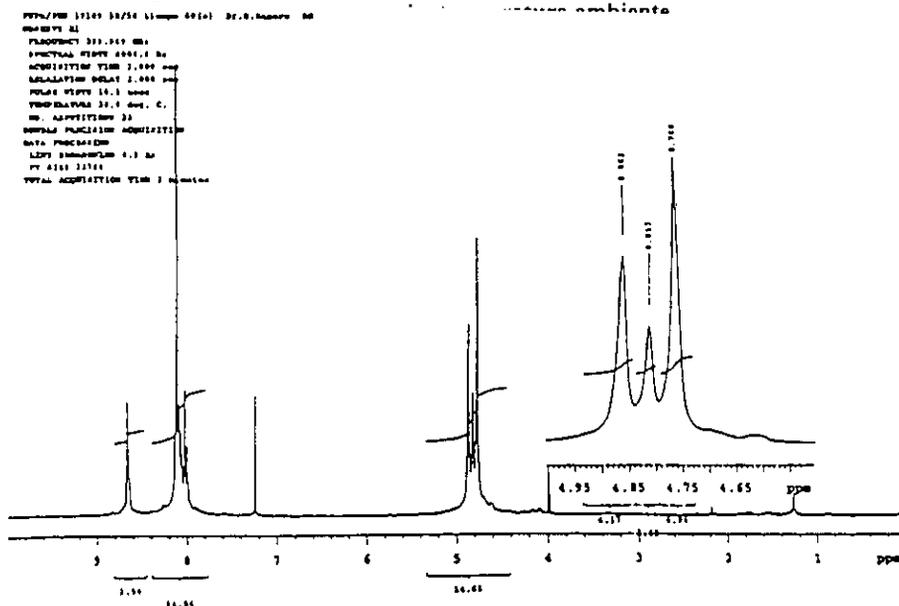


Fig. C.6 Espectros de RMN H¹ para el copolímero de PET/PEN
 75/25 % mol con un tiempo de 18 minutos

Fig. C.7 Espectros de RMN H¹ para la mezcla física de PET/PENFig. C.8 Espectros de RMN H¹ para el copolímero de PET/PEN
56/44 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.

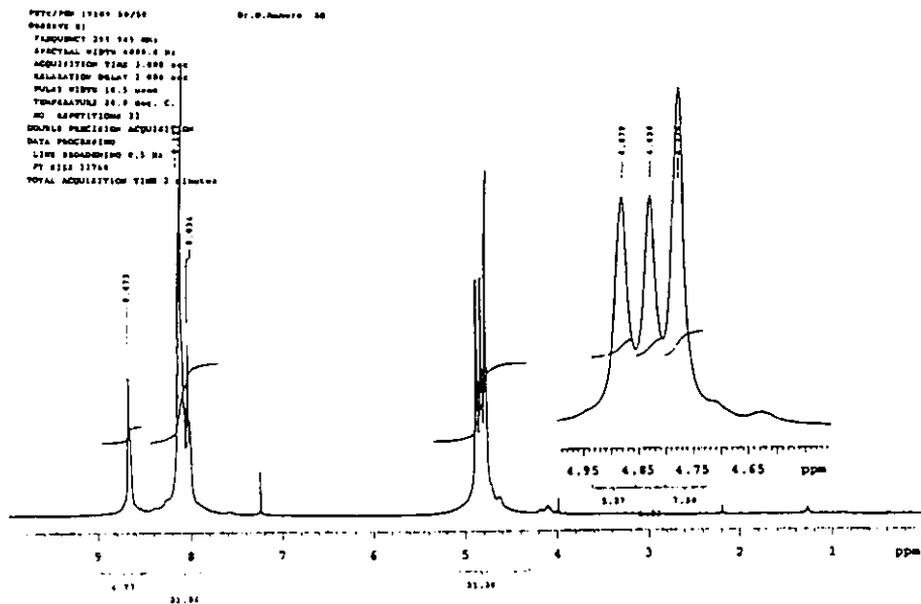


Fig. C.9 Espectros de RMN H¹ para el copolimero de PET/PEN
 56/44 % mol con un tiempo de residencia de 18 minutos.

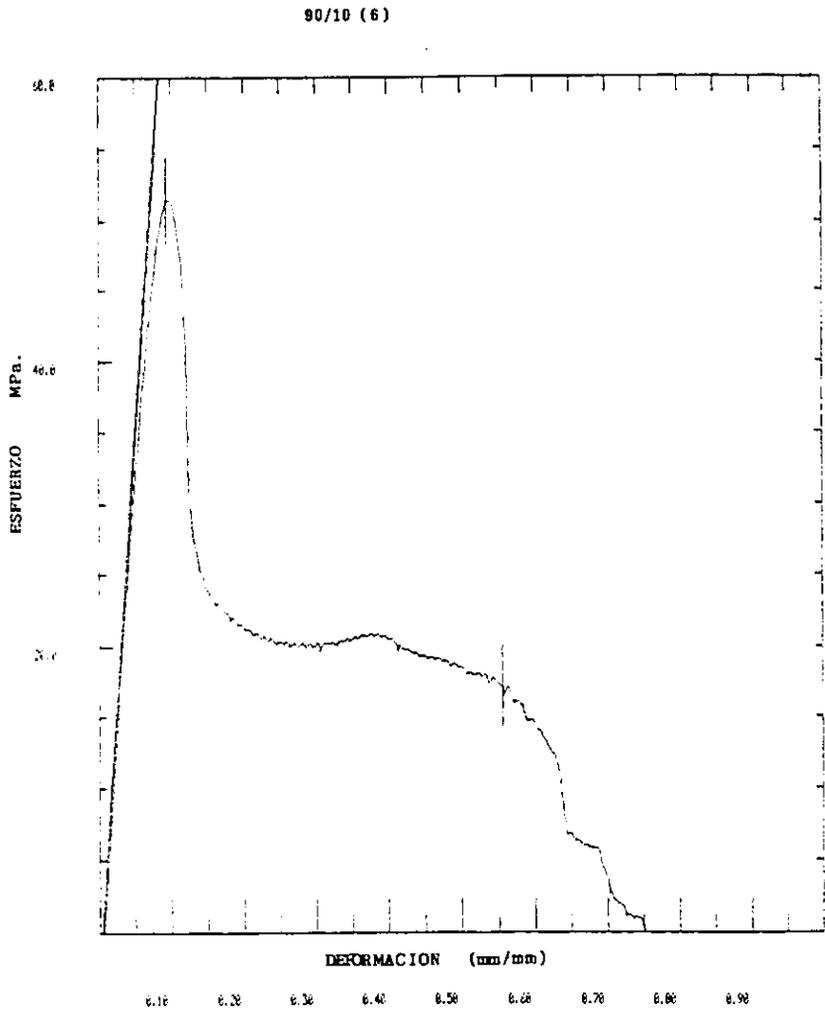


Fig. D.1 Gráfica esfuerzo vs deformación para el copolímero PET/PEN 92/8 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.

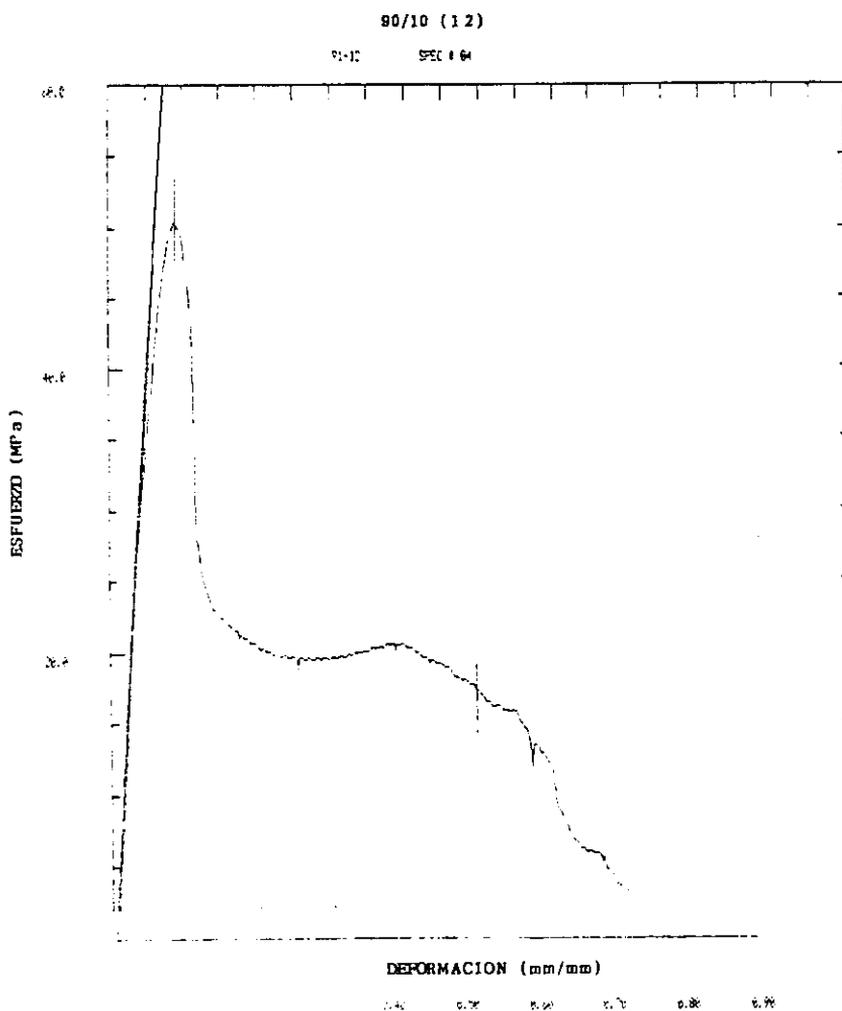


Fig. D.2 Gráfica esfuerzo vs deformación para el copolimero PET/PEN 92/8 % mol con un tiempo de residencia de 12 minutos.

90/10 (18)

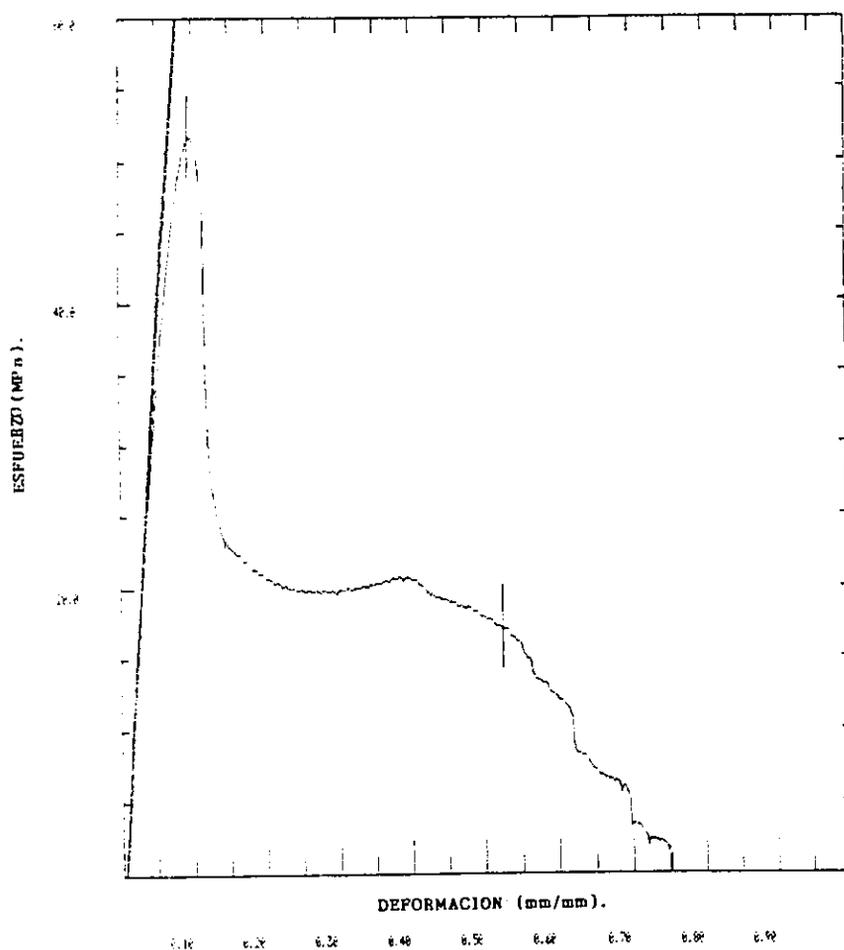


Fig. D.3 Gráfica esfuerzo vs deformación para el copolímero PET/PEN 92/8% mol con un tiempo de residencia de 18 minutos.

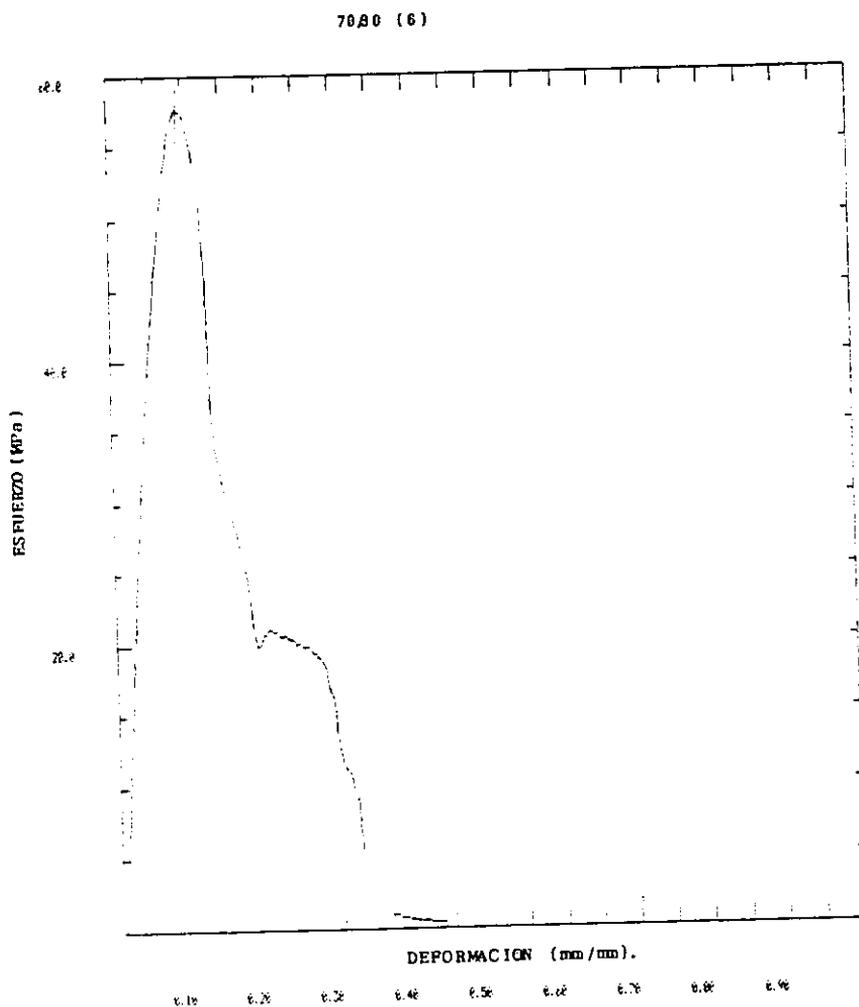


Fig. D.4 Gráfica esfuerzo vs deformación para el copolímero PET/PEN 75/25 % mol con un tiempo de residencia de 6 minutos.

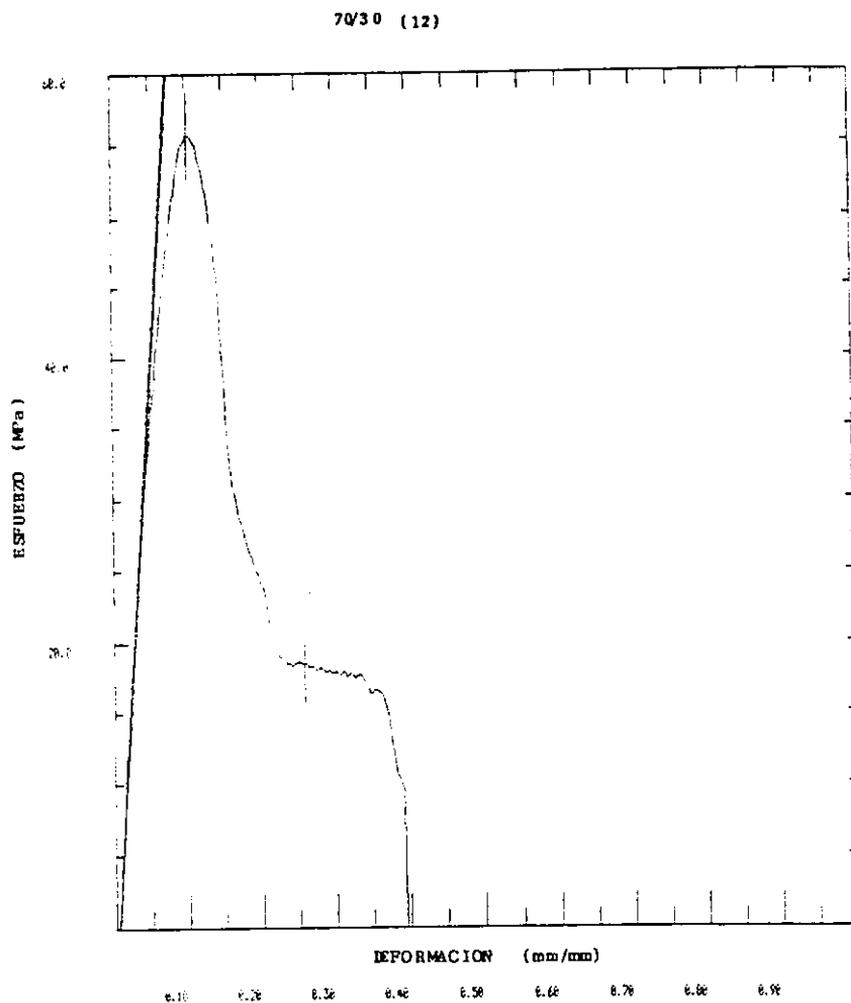


Fig. D.5 Gráfica esfuerzo vs deformación para el copolímero PET/PEN 75/25% mol con un tiempo de residencia 12 minutos.

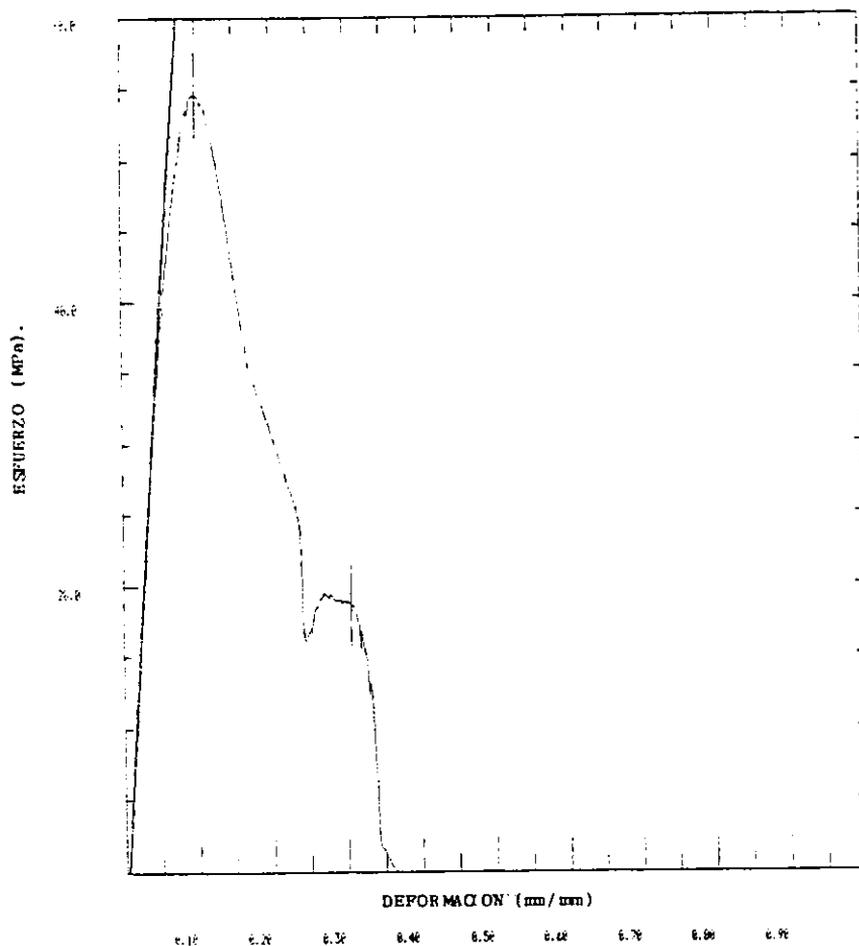


Fig. D.6 Gráfica esfuerzo vs deformación para el copolímero PET/PEN 75/25 % mol con un tiempo de residencia de 18 minutos.

- ¹ Ravindranath K. and Mashelkar R.A. **Polyethylene terephthalate y. Chemistry, thermodynamics and transport properties.** Chem Eng. Sci, Vol. 41, No.9 pp. 2197, 1986.
- ² **Plastic Work**, July, 44 1995.
- ³ Hiriart Balderrama F. **Plásticos de Ingeniería**, Secretaria de Energia Minas e Industria Paraestatal, pp- 121-122, México, 1988.
- ⁴ Cook, J. G., Hugill, H.P. W. and Low , A. R. Br. Patente 604073, 1948.
- ⁵ Amoco NDC, **Extending the use of polyesters in films**, Bulletin FA-16b, 1996.
- ⁶ Amoco NDC, **High Performance fiber Application**, Bulletin FA-1, Octubre, 1995.
- ⁷ **PEN una nueva resina para botellas moldeadas por soplado**, Tecnologia del Plástico, No. 70, Septiembre, pp. 14-18, 1996.
- ⁸ Occiello E. et-al. **New Polymeric materials for Containers Manufacture Based on PET/PEN Copolyesters and blends**, Polymers for Advanced Technologies, Vol. 7, pp 365-373, 1996.
- ⁹ Luigi Abis et-al, **Magic Angle Carbon 13 NMR Study of solid Poly(ethylene naphthalene - 2,6- dicarboxilate)**, Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics, Vol. 33, pp 691-697, 1995.
- ¹⁰ Aoki. **Moldeo por Inyección -Soplo con resina de PEN**, Plast-Imagen , Septiembre , 1996.
- ¹¹ Roger S. Porter et al, **Compatibility and transesterification in binary polymer blends.** Polymer, Vol. 33, No. 10, pp 2019-2030, 1992.
- ¹² Nassar et al, **Polyester-Policarbonate Blends. II Poly(ethylene terephthalate)**, Journal of Applied Polymer Science , Vol 23, pp 85-99, 1979.
- ¹³ Murff, S.R. Paul , D.R, **Thermal and Mechanical Behavior of Polycarbonate - Poly(ethylene Terephthalate) Blends**, Journal Of Applied Polymer Science , Vol. 29, pp. 3231-3240, 1984.
- ¹⁴ Chen, X.Y. and Birley, Polymer Journal, Vol. 17, pp 347, 1985.
- ¹⁵ B.D. Hanrahan and Runt J. **Miscibility and Melting in Poly (Ethylene terephthalate)/ Poly (Bisphenol -A-Carbonate Blends**, Polymer Bulletin, Vol. 15, pp. 455-463, 1986.
- ¹⁶ Vladimir N. Ignatov et al. **Reactive blending of commercial PET and PC with Fresly added catalysts**, Polymer, Vol. 37, No. 26, pp. 5883-5887, 1996.
- ¹⁷ Vladimir N. Ignatov et al, **PET/PC blends and copolymers by one-step extrusion : 1 Chemical structure and physical properties of 50/50 blends**, Polymer, Vol. 38, No. 1, pp. 195-200, 1997.
- ¹⁸ Escala and Sein R.S. **Adv. Chem Serv.** 1979, 176, 455.
- ¹⁹ Li, H. M. and Wong, A.H, **Polymer Compatibility and Incompatibility Principles and Practices**, MMI Press Symp Ser., Vol. Harwood Academic , New York, pp 395-412, 1982.
- ²⁰ Jacques, B. and Devaux J **NMR Study of Ester -Interchange Reactions during Melt Mixing of Poly(ethylene terephthalate)/Poly(butylene terephthalate) Blends**, Journal of Polymers Science Part A. Polymer Chemistry, Vol. 34, pp. 1189-1194, 1996.
- ²¹ Jacques, B. and Devaux J **Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of poly(ethylene terephthalate) / poly (butylene terephthalate) blends: influence on polyester molecular structure and thermal behaviour**, Polymer Vol. 37, No. 7, pp 1189-1200, 1996.

- ²² Jacques, B. and Devaux J, Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of poly(ethylene terephthalate) / poly (butylene terephthalate) blends: influence of phosphite structure and polyester chain -end concentration, *Polymer*, Vol. 37, No. 18 pp. 4085-4097, 1996.
- ²³ Jacques, B. and Devaux J. Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of poly(ethylene terephthalate) / poly (butylene terephthalate) blends: chromatographic evidence of a molecular weight increase due to the creation of bonds of two different natures, *Polymer*, Vol. 38 No. 12 , pp. 5367-5377, 1997.
- ²⁴ Chen, D. and Zachmann H.G., Glass transition temperature of copolyesters of PET, PEN and PHB as determined by dynamic mechanical analysis. *Polymer* , Vol. 32, No. 9, pp. 1612-1621, 1991.
- ²⁵ Guo, M, and Zachmann H.G, Intermolecular cross-polarization nuclear magnetic resonance studies of the miscibility of poly(ethylene naphthalene dicarboxylate)/poly(ethylene terephthalate) blends . *Polymer*, Vol. 34, No. 12 , pp. 2503-2507, 1993.
- ²⁶ Lu X and Windle A.H. Crystallization of random copolymers of poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalene-2,6- dicarboxylate), *Polymer*, Vol. 36, No. 3, pp. 451-459, 1995.
- ²⁷ Callander D. et al, High performance PEN and Naphthalate based packaging resins, Shell Chemical Company. *Bev. Pak Americas '94*, April 11-12 , 1994.
- ²⁸ Stewart M.E. et al, Reactive processing of poly(ethylene, 2,6- naphthalene dicarboxylate)/poly(ethylene terephthalate) blends, *Polymer*, Vol. 34, No. 19, pp. 4060-4067, 1993.
- ²⁹ Amoco Elements, Vol. 1 , No. 3, Autumn, 1994.
- ³⁰ Kwan Han Yoo et al, The change of the molecular weight of poly(ethylene 2,6-naphthalate) and poly(ethylene terephthalate) blend with reaction time, *Polymer*, Vol. 38, No. 24, pp. 6079-6081, 1997.
- ³¹ Sang Cheol Lee and Kwan Han Yoon et al, Phase behaviour and transesterification in poly(ethylene 2,6- naphthalate) and poly(ethylene terephthalate) blends, *Polymer* Vol. 38, No. 19 , pp. 4831-4835, 1997.
- ³² Dae Woo et al, Miscibility of Poly(ethylene terephthalate)/ Poly(ethylene 2,6-naphthalate) blends by transesterification, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 34, pp. 2841-2850, 1996.
- ³³ Devaux , J. Godar P. et al. *Journal Polymer Science , Polymer Physic*, Vol. 20, pp. 1901, 1982.
- ³⁵ Buchner S. et al. Kinetics of crystallization and melting behaviour of poly(ethylene naphthalene-2,6-dicarboxylate), *Polymer*, Vol. 30, March, pp. 480-488, 1989.
- ³⁶ Zaroulis J. S. and Boyce , M.C., Temperature, strain rate, and strain state dependence of the evolution in mechanical behaviour and structure of poly(ethylene terephthalate) with finite strain deformation, *Polymer*, Vol. 38, No. 6. pp. 1303-1315, 1997.
- ³⁷ Yakup and Cakmak, Hierarchical structural gradients in injection moulded poly(ethylene naphthalene-2,6 dicarboxylate) parts, *Polymer*, Vol. 35, No. 26, 1994.

- ³⁸ Pilati F and Marianucci E, Study of the reactions occurring during melt mixing of poly(ethylene terephthalate) and polycarbonate, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 30, pp. 1267-1275, 1985.
- ³⁹ PEN Properties, July 15, 1994 GTSR-B Amoco Chemical.
- ⁴⁰ M.C. Enelio Torres García, Caracterización Físico-Química de los materiales por análisis térmico, Febrero, 1997, UNAM.
- ⁴¹ Franck Villain et al, Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) and the estimation of volatile degradation products, Polymer Degradation, pp. 431-439, 1994.
- ⁴² M.A. Ramos Carpio, Ingeniería de los materiales plásticos, (1988). Editorial Diaz Santos, México.
- ⁴³ Enciclopedia de la industria del plástico, Centro Empresarial del plástico, México, 1997.