



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO CINETICO DE LA REACCION DE
TRANSESTERIFICACION ENTRE PET/PEN:
ESTUDIO CON COMPUESTOS MODELO

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A
AMADEO ARMANDO CABRERA GARAY



MEXICO, D. F.



29



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

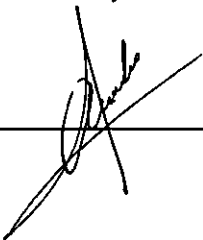
Presidente	Prof. Manuel Fernando Rubio Arroyo.
Vocal	Prof. Enrique Saldívar Guerra.
Secretario	Prof. Dmitri Likhatchev.
1er. Suplente	Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado.
2do. Suplente	Prof. Minerva Estela Tellez Ortiz.

Sitio donde se desarrolló el tema: Instituto de Investigaciones en Materiales.

Nombre del asesor: Dr. Dmitri Likhatchev.



Nombre del sustentante: Amadeo Armando Cabrera Garay.



Indice

Introducción	1
Capítulo I.	7
1. Antecedentes.	
1.1. Situación y perspectiva económica del PET como plástico industrial.	7
1.2. Síntesis del PET.	10
1.2.1. Principales mecanismos que se dan en la formación del PET.	12
1.3. Propiedades físicas y químicas del PET.	16
1.4. Principales aplicaciones del PET.	20
1.5. Surgimiento del PEN como posible sustituto del PET.	22
1.5.1. Síntesis del PEN.	23
1.6. Propiedades físicas y químicas del PEN.	25
1.7. Principales aplicaciones del PEN.	27
1.8. Las mezclas PET / PEN: opción en la búsqueda de un material con propiedades balanceadas.	29
1.9. Importancia de la reacción de transesterificación en el procesamiento de las mezclas PET / PEN.	32
Capítulo II.	37
2. Desarrollo Experimental.	37
2.1. Síntesis y purificación del dinaftoato y dibenzoato de etilenglicol.	37
2.2. Síntesis y purificación de 1-benzoato,2-naftoato de etilenglicol.	41
2.3. Principales técnicas analíticas usadas para la determinación de la estructura química de los compuestos modelo.	42
2.3.1. Resonancia Magnética Nuclear (RMN ¹ H y ¹³ C).	42
2.3.2. Espectrometría de masas.	47
2.3.3. Cromatografía de líquidos de alta resolución.	50
2.4. Esquema experimental para la reacción de transesterificación de los compuestos modelo.	52

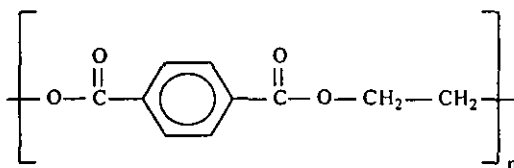
Capítulo III.....	56
3. Resultados y Discusión.	
3.1. Reacción de transesterificación entre el BEB y NEN.....	56
3.1.1. Reacción de transesterificación con exceso de BEB.....	56
3.1.2. Reacción de transesterificación entre BEB y NEN con catalizador.....	60
3.1.3. Reacción de transesterificación entre BEB y NEN sin catalizador.....	67
3.2. Reversibilidad de la reacción de transesterificación.....	68
3.3. Cinética de la reacción de la reacción de transesterificación entre BEB y NEN.....	69
3.3.1. Modelo cinético.....	69
3.3.2. Cálculo y análisis de los parámetros cinéticos.....	72
Capítulo IV.....	77
Conclusiones.....	77
Referencias.....	79

INTRODUCCIÓN.

Los poliésteres son materiales que poseen una gran importancia dentro de la industria de los plásticos. Debido a sus excelentes propiedades fisicoquímicas y relativos bajos costos de producción estos polímeros han encontrado un gran número de aplicaciones, tales como fibras textiles y cuerdas de refuerzo en neumáticos de automóviles, materias primas para artículos médicos como arterias artificiales e implantes corporales, envases, cintas, películas, contenedores, piezas de ingeniería, etc.

El nombre de estos polímeros proviene del enlace químico característico del grupo funcional éster, formado por un átomo de oxígeno unido a un carbono mediante un doble enlace, el cual une a la cadena polimérica con diversos fragmentos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. En la práctica tanto industrial como de laboratorio, los poliésteres normalmente se obtienen por la condensación de monómeros bifuncionales como diácidos carboxílicos o sus derivados y dioles. La síntesis de estos materiales comprende dos etapas que se llevan a cabo mediante la técnica de polimerización en masa. En la primera se produce un precursor de bajo peso molecular, y en la segunda, éste es polimerizado en estado sólido.

Uno de los más reconocidos poliésteres, obtenidos por este método a partir de ácido tereftálico ó del tereftalato de dimetilo y etilenglicol, es el politereftalato de etileno, PET (ver Esquema 1). Este polímero fue comercializado por primera vez por la empresa británica ICI en los inicios de los años 50's y ha encontrado una gran importancia en la industria moderna debido a su extraordinario balance en rendimiento y costos de producción, procesamiento efectivo y reciclabilidad.



Esquema 1

Hasta el momento, el PET es conocido como uno de los principales plásticos de ingeniería. Las estadísticas hechas recientemente por TECNON Ltd. indican que el volumen de producción mundial de este material en 1999 alcanzó las 25.2 millones de toneladas métricas. Alrededor del 65% de esta cantidad fue destinada a la fabricación de fibras textiles y cuerdas de refuerzo para la industria automotriz, un 25% en la industria de envases para bebidas y alimentos. El porcentaje restante fue ocupado por las piezas de ingeniería, películas para cintas magnéticas, láminas, etc.

Las propiedades del PET que son atractivas para éstas y otras aplicaciones incluyen buenas características tensiles, resistencia química a hidrocarburos, aceites, alcoholes, etc., excelente transparencia óptica, baja permeabilidad para ciertos gases (sobre todo para oxígeno y dióxido de carbono), además de la facilidad de su procesamiento. El PET tiene un punto de fusión alrededor de los 255°C y puede ser transformado a diversos productos por arriba de esta temperatura usando métodos convencionales como extrusión, inyección, moldeo y otros. La temperatura de iniciación de descomposición termo-oxidativa que ésta por arriba de los 350°C deja un muy buen margen para estas operaciones de procesamiento. La temperatura de transición vítrea (T_g) es de alrededor de los 75°C. El intervalo de temperaturas en el que las resinas pueden procesarse para tomar su forma como producto terminado, por ejemplo, botellas, contenedores, láminas, películas, etc., está comprendido entre los 75-255°C. Este material para ser moldeado tiene que estar fundido, en estas condiciones puede tomar la forma deseada. Para la fabricación de envases se utiliza el moldeo por soplado, que consiste en calentar una preforma previamente moldeada 10°C arriba de su T_g para posteriormente estirarla y simultáneamente introducirle aire a presión.

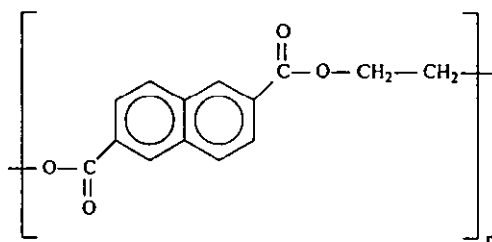
La síntesis del PET se lleva a cabo en dos etapas las cuales no presentan dificultades de realización en el ámbito industrial. La primera etapa de este proceso involucra la condensación de etilenglicol (EG) con ácido tereftálico (TPA) ó dimetiltereftalato (DMT), llamadas reacciones de esterificación y transesterificación respectivamente. En ambos casos el producto resultante es el precursor bis (2-hidroxietil) tereftalato (BHET). En la segunda etapa último se somete al proceso de policondensación en estado sólido a vacío para producir el PET con un peso molecular de 15 – 40 mil g/gmol. Técnicamente, en ambas fases de la obtención de este poliéster se aplica el método de polimerización en masa.

Debido a la facilidad de obtención, transformación y reciclado combinados con buenas propiedades fisicoquímicas el PET se ha convertido en uno de los plásticos de ingeniería de mayor demanda en todo el mundo. El análisis del mercado de termoplásticos realizado por una consultoría reconocida en 1998, Freedonia Group, indica que el incremento en producción y consumo de esta resina sintética durante la década de los 90's superaba el 10% por año, porcentaje que es notablemente más alto que las mismas cifras para otros polímeros que también se producen en grandes cantidades. Los expertos de Freedonia Group han proyectado que en el sector de resinas para envases este crecimiento puede alcanzar un 20-25% por año en el periodo 2005-2010. Este pronóstico está basado en el aumento de consumo de las bebidas carbonatadas que para su embotellado se utilizan envases hechos de este material y en la tendencia de sustitución de contenedores de vidrio o latas de aluminio tradicionalmente usados para envasar cerveza, licores, y a veces, cosméticos. El incremento del consumo de PET en este sector está basado en la buena barrera que tiene este polímero al oxígeno y dióxido de carbono.

Esta tendencia tiene una importancia dramática para México, ya que es el segundo más grande consumidor de bebidas carbonatadas y cervezas en todo continente americano después de los Estados Unidos. Los datos de Freedonia Group muestran que el consumo de botellas de PET en 1998 México superaba las mil millones de unidades. Sus dos principales presentaciones, retornable y no retornable, alcanzaron más del 60% de la demanda total destinada al envasado y actualmente sigue aumentando. Esto representa un gran problema para el medio ambiente porque los envases de PET no son esterilizables y no pueden ser usados para el mismo fin por segunda vez. El reciclaje de estas botellas produce una resina de baja calidad, reducida a grado alfombra, que no tiene el mismo impacto en el mercado. Por esta razón en los basureros municipales hay una gran cantidad que sigue aumentando de contenedores de PET, los cuales no son biodegradables y a mediano plazo esto puede causar un daño significativo a la ecología del país.

La razón por la cuál el PET no puede ser esterilizado y no ha podido acceder al envasado de ciertos alimentos que por sus características debe hacerse en caliente, es por que su resistencia térmica se abate durante estos procesos. La esterilización y el llenado en caliente generalmente se llevan a cabo a temperaturas cercanas a los 100°C, bajo estas condiciones las propiedades mecánicas del contenedor disminuyen por lo que se deforma resultando inservible. En este sentido, es necesario mejorar el desempeño del PET frente a condiciones extremas de uso, principalmente en lo que respecta a sus propiedades térmicas, para que sea un material más resistente al calor. Además también se mejorarían propiedades de barrera a ciertos gases (oxígeno y dióxido de carbono), mecánicas, etc. Lo que permitirá reducir la cantidad de desperdicios que se generan a causa de su alto consumo ya que será un material reutilizable.

Existen polímeros de alto rendimiento que podrían sustituir al PET, por ejemplo, las poliimidas, poliamidas, etc. Uno de ellos es el polinaftalato de etileno, PEN (Ver Esquema 2), que cuenta con una estructura química similar al PET pero con la diferencia de que cuenta con un fragmento naftalénico y por ende con mejores propiedades fisicoquímicas. Fue sintetizado en los años 50's y para su producción se emplea la misma tecnología que se usa para la obtención de PET.



Esquema 2.

Debido a la presencia del fragmento naftalénico las cadenas de PEN son más rígidas aunque poseen cierta flexibilidad restringida, lo que causa que tenga mejores propiedades, por ejemplo, tiene una temperatura de transición vítrea alrededor de los 124°C más alta por casi 45°C que la del PET, buena barrera al oxígeno y dióxido de carbono cinco veces más alta, mayor resistencia térmica, características tensiles superiores, resistente por más tiempo a diferentes ácidos y bases medianamente fuertes. Esto lo convierte en un fuerte candidato para sustituir al PET en diversos sectores que comprende fibras, películas para la industria eléctrica, fotográfica, electrónica, etc. Una de las áreas de mayor importancia donde este poliéster puede incursionar es en el envasado de alimentos en caliente, cervezas, cosméticos, etc. Los envases usados para estos fines después podrían ser reutilizados ya que se puede esterilizar sin presentar problemas de deformación.

A pesar de la notable superioridad en propiedades que tiene el PEN sobre el PET, el primero no ha alcanzado un buen desarrollo comercial, ya que los dos monómeros empleados para su producción, el 2,6-naftalato de dimetilo (2,6-DMN) y el ácido 2,6-naftalendicarboxílico, éste último se obtiene a partir de la hidrólisis del 2,6-DMN, son de cinco a cuatro veces más caros que el tereftalato de dimetilo ó el ácido tereftálico que se emplean para la obtención del PET, lo que implica que los costos totales de fabricación se incrementan en forma considerable.

En los últimos años se ha tratado de buscar una forma que permita aprovechar las características de ambos polímeros. El objetivo es obtener un material con propiedades balanceadas, es decir, que la combinación de sus principales características sea función de la composición de cada uno. Los principales aspectos que deben ser mejorados son la resistencia térmica y mecánica, lo que permitirá ser usado bajo condiciones extremas y por lo tanto que sea reutilizable. Este deberá combinar la facilidad de procesamiento del PET, sus bajos costos de producción con las mejores propiedades fisicoquímicas del PEN, aspecto que resulta atractivo desde el punto de vista económico.

Las mezclas poliméricas constituyen la forma más viable para resolver el problema de mejorar el desempeño del PET aprovechando las excelentes propiedades del PEN. Existen dos formas de obtenerlas, una de ellas son las mezclas físicas, las cuales se obtienen disolviendo los polímeros en disolventes apropiados. La otra manera es por medio del uso de equipos de procesamiento como extrusores e inyectores, donde el grado de mezclado es mayor, estas últimas son las que tienen más importancia porque tiene un mayor potencial de aplicación. Del resultado de mezclar los dos poliésteres se obtienen materiales con nuevas combinaciones de propiedades. Estas están controladas por las condiciones a las que se efectúe el mezclado, como la temperatura, el tiempo de permanencia de los poliésteres dentro del equipo, y la composición inicial de cada uno de ellos.

En uno de los primeros estudios hechos acerca de las mezclas PET /PEN (Stewart et.al.Ref.15), se reportó que el producto resultante de procesar a los polímeros a una temperatura de 275°C no poseía la homogeneidad de fases deseada. Era un material con baja claridad óptica, característica que se asoció con la miscibilidad del sistema, esto debido a que los dos homopolímeros no son compatibles para formar mezclas homogéneas, es decir, de una sola fase. La incompatibilidad se debe a que se presenta una baja entropía de mezclado asociada a las grandes estructuras moleculares de los polímeros, razón por la cuál en las mezclas físicas y en el procesamiento no se alcanza la compatibilidad.

En este mismo trabajo de investigación se procesó a los polímeros a temperaturas más altas (285-305°C), bajo estas condiciones el material mejoró su claridad óptica Sin embargo esta característica no es suficiente para determinar si el sistema alcanzó o no la miscibilidad, ya que la transparencia del material está afectada por la velocidad de cristalización de cada polímero. Una importante propiedad que indica si el sistema forma una sola fase es la determinación de su temperatura de transición vítrea (T_g). Cada polímero tiene una T_g característica, entonces si el material está formado por una sola fase mostrará una sola T_g , sino mostrará dos. Los resultados mostraron que conforme se aumentaba la temperatura de procesamiento estos mostraban una T_g única.

Estos materiales fueron caracterizados mediante Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN ^1H), los análisis revelaron la formación de un nuevo componente en el sistema que causaba la miscibilidad de los homopolímeros. Se trataba de un copolímero que en su estructura combinaba el fragmento naftalénico y bencénico del PEN y PET respectivamente. Su aparición fue el resultado de que en el sistema se efectuó una reacción intermolecular entre los polímeros.

La reacción que promueve la formación del copolímero y por lo tanto de la miscibilidad del sistema se le conoce en la literatura como transesterificación, ya que en ella participa al menos un éster con otro grupo funcional. Esta contempla tres posibles mecanismos, la alcoholisis y la acidólisis, donde en ambos participan grupos hidróxidos terminales y el tercero donde se da un intercambio directo de ésteres. Sin embargo este término genera confusión ya que propiamente la transesterificación se da entre un éster y un alcohol o un ácido carboxílico, en los polímeros la manera en la que procede está reacción es por intercambio.

Sin embargo poco se conoce a cerca del mecanismo que sigue la reacción de intercambio y por lo tanto del verdadero impacto que tiene ésta sobre las propiedades físicas del material. En la literatura recientemente se han publicado diversos estudios sobre el procesamiento de las mezclas PET/PEN en lo referente a la cinética de la reacción de intercambio, sin que hasta el momento haya un acuerdo sobre cual es el orden de esta reacción ni bajo que mecanismo se lleva a cabo.

Esta incongruencia se debe principalmente a que cada autor maneja distintas condiciones de reacción, como es el uso de diferentes equipos de procesamiento, la presencia de reacciones de degradación durante el procesamiento a causa de la atmósfera presente, la modificación química de las cadenas del PET. Esta última condición ha despertado aún más el interés en las mezclas PET/PEN, ya que en un principio el mecanismo de intercambio directo de ésteres se aceptaba como el que más probablemente se diera en la reacción, sin embargo recientemente se ha afirmado que la alcoholisis favorece más las reacciones de intercambio. En resumen las condiciones no controladas bajo las cuáles se ha estudiado ésta no han permitido hasta el momento tener claro cual es comportamiento químico (mecanismo) que sigue ésta ni mucho menos estudiar una cinética única.

En el presente trabajo se propone estudiar la reacción que se da entre el PET y PEN a través de una reacción modelo que nos permita estudiarla bajo condiciones controladas y de esta manera poder describir el comportamiento que sigue, factor importante para entender el impacto que tiene ésta sobre las propiedades físicas de los copolímeros formados. Para esto se emplearán compuestos modelo, uno de ellos que simula la estructura del PET, el dibenzoato de etilenglicol, y el otro que simula la estructura del PEN, el dinaftoato de etilenglicol. Compuestos de bajo peso molecular pero que tienen las mismas unidades reactivas de los polímeros, es decir, los ésteres característicos.

De lo anterior, los objetivos que se persigue en este trabajo de tesis son:

- Estudiar la cinética de la reacción de intercambio entre el PET y PEN por medio de compuestos modelo como el dibenzoato de etilenglicol y el dinaftoato de etilenglicol que simulan las estructuras químicas del PET y PEN respectivamente.
- Aprovechar las características de los compuestos modelo para controlar las variables de reacción más importantes, como la temperatura, atmósfera, tiempo de reacción, para evitar reacciones laterales con el fin de estudiar una cinética única.
- Obtener los parámetros cinéticos de esta reacción, y comparar estas con los reportados en la literatura relacionadas con las mezclas PET/ PEN.
- Proponer un mecanismo de reacción único que describa a ésta, con el fin de aclarar qué tipo de mecanismo sigue esta durante el procesamiento de las mezclas PET/ PEN.

CAPITULO I

1. ANTECEDENTES.

1.1. Situación y perspectiva económica del Polik (tereftalato de etileno) como plástico industrial.

El PET es el poliéster termoplástico con mayor demanda comercial de todos los materiales poliméricos de policondensación, debido a que brinda propiedades físicas y químicas excelentes para ciertas aplicaciones que van desde las fibras, las películas para aislamiento eléctrico-electrónico, fotografía, para empaquetado de alimentos, envases, láminas, etc. Además de que los costos de producción de este poliéster son relativamente bajos lo que trae como consecuencia que su volumen de fabricación sea elevado.

Es uno de los polímeros cuya demanda se incrementa considerablemente en el mundo año tras año, por ejemplo, en 1999 la producción mundial en todos los grados de PET alcanzó los 25,205,000 de toneladas. La principal aplicación del PET, la fibra, alcanzó el 65% de esta cantidad, el sector de los envases tuvo un 25 %, y finalmente las películas, piezas de ingeniería y las láminas constituyen el 10 % restante. De acuerdo con los pronósticos hechos por especialistas del grupo Tecnon Ltd para el año 2007 se espera que el consumo alcance casi las 41,000,000 de toneladas, proyección basada en la futura sustitución de materiales que tradicionalmente se usan en diversas industrias.¹ Las resinas para fibras son las que mantienen un mayor porcentaje en la distribución de usos de este material. Resaltando que una de las áreas donde el incremento en la producción hasta ese año se prevé que será el doble es el de las resinas para el envasado .

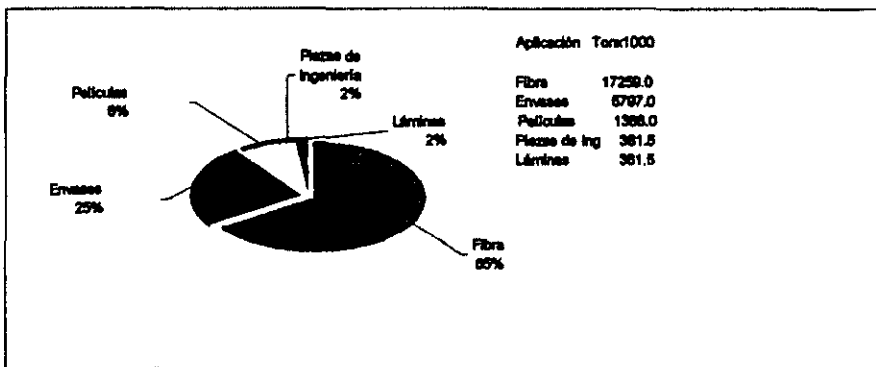


Figura 1.1.1. Distribución del consumo de PET por aplicación en 1999.

En el sector de resinas para envasado, la producción mundial en 1999 fue de 5.8 millones de toneladas. La demanda por región estuvo dominada por América del Norte con 2.4 millones de toneladas, 0.365 en América del Sur, 1.7 para el Oeste y Este de Europa, y el resto para Asia, África y Japón. En el caso de México el consumo fue aproximadamente de 290,000 toneladas anuales.¹ Se prevé que para el año 2001 se alcanzará la capacidad instalada para la elaboración de este material que hasta ese año se tuvo por lo que será necesario aumentar ésta para abastecer a este mercado.²

Principales empresas productoras de resinas PET para envase en el mundo	
Empresa	Capacidad (millones de ton)
Eastman	1.560
Kosa	1.09
Du Pont	0.760
Shell	0.750
Otros	2.54

Tabla I.1.1.

En lo que respecta a México, el PET es el material polimérico de mayor consumo en los últimos 15 años ya que representa actualmente el 10% del total de plásticos industriales y se espera que su demanda siga aumentando. La segmentación del mercado del PET en México esta dominado por los envases para bebidas carbonatadas donde alcanzó en 1998 el 61.2% de la producción total, donde dominan los envases no retornables con un 42.1% seguidos de los retornables con un 19.1%.² Esto significa también que en un futuro la capacidad productiva de PET estará destinada sólo a la manufactura de resinas para envasado.

Le siguieron los envases para aceite comestible con un 21%, para agua purificada con un 8.5% y finalmente los envases para conservas, cosméticos, agroquímicos, licores y otros representaron 10.3%. En el rubro de las películas, láminas y piezas de ingeniería se tiene una baja demanda ya que estas se importan por lo que no tiene una participación dentro del mercado.²

En los mercados internacionales también se espera que el consumo de la resina para empaque de PET siga aumentando, tal es el caso de las regiones del mundo donde todavía el agua purificada se sigue envasando en contenedores de PVC y vidrio, por ejemplo, situación que actualmente se da en Europa. En estas zonas se espera que haya pronta sustitución de estos materiales por PET. Las siguientes proyecciones para cada región están basadas en la sustitución de estos materiales para el período 2001-2007¹:

Región	Crecimiento anual
Estados Unidos, Canadá y México	7.30%
Europa, Medio Oriente y África	15.0%
Asia Pacífico	18.0%
América Latina	6.5%

Se prevé que para el período 2001-2007 haya un crecimiento del 8.2% anual en el consumo mundial de envases, con lo cual se alcanzaría una demanda global de 12 millones de toneladas, por lo que se tendrá que aumentar la capacidad productiva en más de 5 millones de toneladas lo que equivale a instalar más de 30 nuevas plantas.¹

Las perspectivas del incremento en la producción y consumo del PET, específicamente en resinas para empaques, convierten a este poliéster en uno de los más importantes termoplásticos, resaltando su enorme impacto económico, aunado también a que en los últimos años se ha impulsado la reutilización de este material colocando a este como el de mayor índice de reciclamiento del mundo.²

1.2. Síntesis del Politereftalato de etileno (PET).

Los primeros poliésteres fueron sintetizados en 1929 por un químico norteamericano llamado Wallace Hume Carothers, quien a partir de sus estudios sobre la condensación de compuestos bifuncionales logró obtenerlos. Estos polímeros se caracterizaban por que su cadena principal estaba constituida principalmente por grupos alifáticos.³ Después los químicos ingleses J.R. Whinfield y J.T. Dickson desarrollaron los poliésteres semiaromáticos, los cuales cuentan con propiedades superiores, ya que los anillos aromáticos les da más rigidez a las cadenas poliméricas. Poseen un punto de fusión más alto, una temperatura de transición vítrea más elevada y desde luego mejores propiedades mecánicas.²

La producción industrial del PET se lleva a cabo en una serie de dos etapas, que al finalizar se obtiene el poliéster con las características adecuadas para el tipo de uso que se le vaya a dar. En una primera fase llamada de prepolimerización donde se dan las reacciones de esterificación o transesterificación, dependiendo del tipo de monómero que se use, aquí se forma el oligómero. En la segunda el precursor del polímero es sujeto a un proceso de policondensación en sólido a vacío, donde es necesario el uso de un catalizador y temperatura más elevada.

En la prepolimerización existen dos monómeros mediante las cuales es posible formar el prepolímero. Uno de ellos es el ácido tereftálico (TPA) que mediante una esterificación directa con el etilenglicol (EG) se produce al precursor del polímero y como subproducto al agua. El empleo de un catalizador no es necesario y la temperatura de reacción va de los 200-250°C. El otro es el tereftalato de dimetilo (DMT) que mediante la transesterificación con el etilenglicol (EG) se forma el mismo producto y metanol. En esta reacción es necesario el uso de un catalizador (generalmente se emplean acetatos de metales de transición) y una temperatura que va de los 170-180°C. Al oligómero formado en cualquiera de las dos rutas recibe el nombre de tereftalato de bis(2-hidroxietilo) (BHET).^{2,3,4}

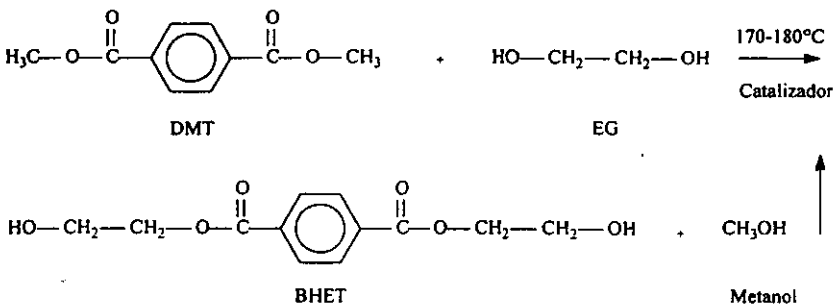


Figura 1.2.1. Reacción de transesterificación entre el DMT y EG.

En la etapa de policondensación, la reacción se lleva a cabo a altas temperaturas (270-290°C) y a condiciones de vacío (0.5-2 torr) en presencia de catalizadores de antimonio(III) ó germanio(IV). El vacío permite que el subproducto, el etilenglicol, salga del sistema y así la reacción se desplace no favoreciendo el equilibrio, sin embargo en el polímero quedan trazas de éste restándole pureza. El peso molecular obtenido hasta esta etapa alcanza los 33,000 g/gmol que para la fabricación de botellas es insuficiente.^{2,5}

Una vez que se ha alcanzado la longitud de cadena deseada o un peso molecular adecuado, el PET fundido se solidifica. Esto se logra a través de una extrusora con dado de orificios múltiples para obtener un filamento que se enfría en agua, en forma semisólida es cortado en un peletizador y se obtiene el granulado. Sin embargo estos pellets no tienen las características suficientes para su uso en la industria, por ejemplo, viscosidad intrínseca (IV) la cual es una medida del peso molecular, y como consecuencia requieren aún de un proceso final en la fase de fabricación.²

Este material amorfo posee un alto contenido de acetaldehído que se forma en la síntesis, compuesto que afecta las propiedades físicas del poliéster como la disminución de la IV. Para resolver este problema el granulado se somete a un proceso final llamado polimerización sólida. Los pellets se calientan por debajo de su punto de fusión bajo una atmósfera inerte, donde son cristalizados y nuevamente polimerizados. Dos puntos claves para que este material alcance un peso molecular adecuado son la cristalización y el tiempo de residencia adecuado de éste en el reactor de policondensación.^{2,5}

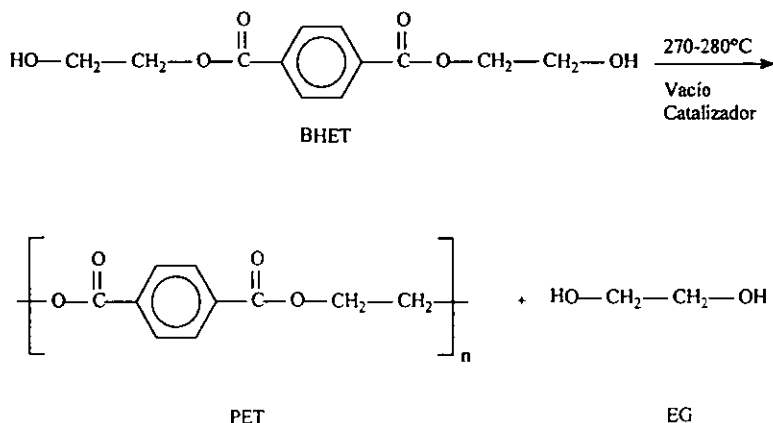


Figura 1.2. 2. Policondensación del BHET.

1.2.1. Principales mecanismos de reacción que se dan en la formación de PET.

En la primera etapa de la síntesis del PET, uno de los mecanismos de reacción que se dan comienza por la interacción entre las moléculas de DMT y EG. Dado que el carbono perteneciente al grupo carbonilo posee una densidad de carga parcialmente positiva debido a que el oxígeno que es más electronegativo gana para el mismo electrones provenientes de este carbono, el ataque nucleofílico se da por parte del oxígeno del etilenglicol que posee una carga parcialmente negativa debido al par de electrones libres.

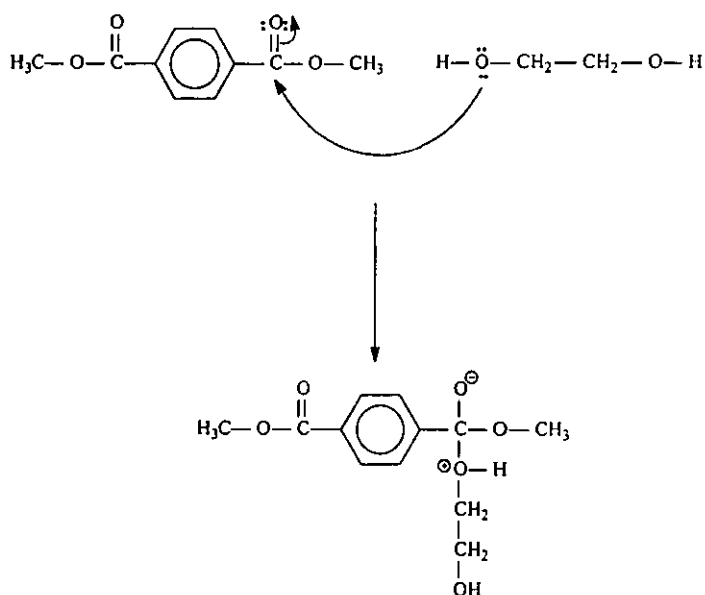


Figura 1.2.1.1. Ataque del EG al DMT.

Cuando se produce el ataque del oxígeno del etilenglicol al carbonilo, debido a la resonancia presente en el doble enlace con el oxígeno, un par de electrones es ganado por este oxígeno dándole una densidad de carga parcialmente negativa. En el caso del oxígeno del etilenglicol este queda parcialmente positivo ya que sus electrones sirvieron de enlace con el carbono.

Debido a que el oxígeno del grupo carbonílico busca ser más estable, el par de electrones que ganó regresa para formar nuevamente el doble enlace. Como resultado de este movimiento electrónico el grupo metoxi sale con una densidad de carga parcialmente negativa, este toma el hidrógeno de la molécula de glicol a través de un proceso de transposición formando el metanol. La molécula estable resultante de estos movimientos electrónicos es el precursor de BHET.

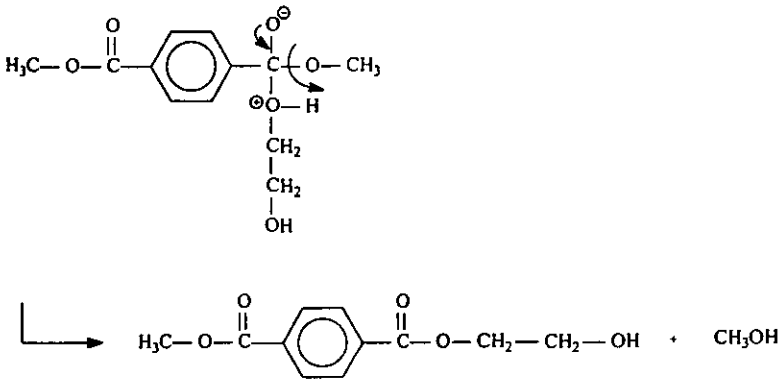


Figura 1.2.1.2. Formación parcial de BHET.

El etilenglicol ataca a los dos carbonilos del DMT formado así al BHET, para facilitar la eliminación del metanol bajo las condiciones de reacción establecidas se emplea agitación vigorosa y un flujo de N_2 . En la etapa de policondensación pasa algo semejante, las moléculas del oligómero reaccionan entre sí. Los grupos funcionales que participan son los hidróxidos terminales del BHET que atacan al tereftalato, unidad química formada de un éster y un anillo aromático, en otra molécula del precursor. El subproducto de bajo peso molecular que resulta de esta interacción es el etilenglicol.

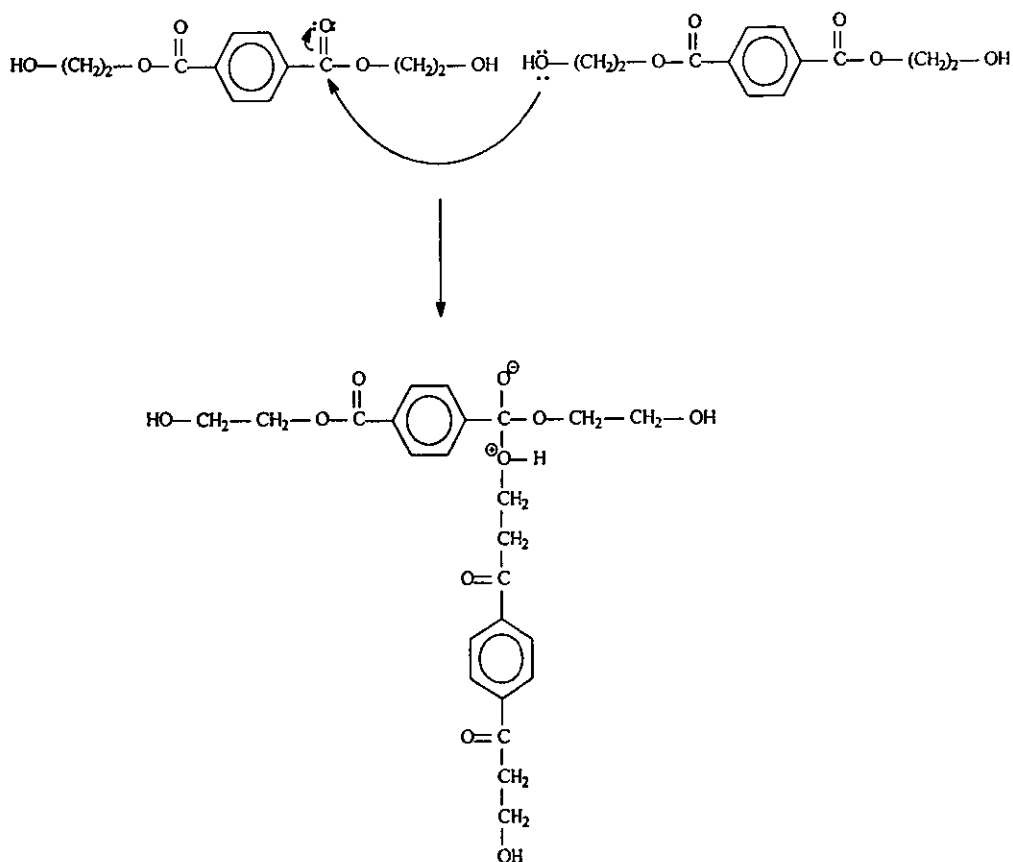


Figura 1.2.1.3. Formación de las cadenas de PET.

Finalmente, debido a la inestabilidad de esta molécula, el par electrónico que posee de más el oxígeno del grupo carbonílico regresa para formar nuevamente el doble enlace y de esta manera se libera una molécula de etilenglicol y así sucesivamente hasta que se consumen los grupos funcionales. Finalmente se forma el PET con un peso molecular de aproximadamente de 33,000 g/mol, con este alcanza el grado de fibra y es un precursor para la etapa de polimerización en sólido donde se logran pesos moleculares más altos.^{2, 5, 6}

Los principales factores que no permiten que en la producción de este polímero se alcancen altos pesos moleculares son por un lado la alta viscosidad que adquiere el sistema debido al crecimiento de las cadenas de éste, lo que impide remover del todo al etilenglicol y las trazas de BHET. El otro factor son los oligómeros presentes en el equilibrio debido a la reversibilidad natural de la reacción de transesterificación.⁶

En la síntesis de PET también ocurren reacciones laterales que no permiten que éste sea un polímero totalmente lineal o que sus propiedades no alcancen los suficientes criterios de calidad. Por ejemplo, en el seno del sistema hay pequeñas cantidades de éteres, estos se forman cuando el EG reacciona arriba de los 200°C para dar óxido de etileno y agua. El óxido de etileno reacciona con el catalizador modificando su estructura. Este ya modificado reacciona con el monómero con lo cual se forman cadenas con unidades de éteres combinadas con ésteres. También se produce el dietilenglicol (DEG) debido al prolongado calentamiento del EG, su formación reduce propiedades importantes tales como el punto de fusión y la velocidad de cristalización.⁶

Además los sistemas catalíticos en la etapa de prepolimerización y policondensación son muy importantes, ya que afectan la velocidad de reacción y pueden dar pie a que ocurran reacciones laterales. Los catalizadores que son empleados para la síntesis del PET deben ser solubles en el medio y no promover este tipo de reacciones que afectan la calidad del producto. Para cada etapa de la síntesis del PET es necesario contar con un catalizador diferente ya que el medio de reacción es diferente para cada etapa.⁶

Durante la polimerización en sólido la principal reacción toma lugar cuando dos cadenas que tienen grupos terminales hidroxilo interactúan para producir una cadena más larga y etilenglicol. Al mismo tiempo también se da la esterificación de cadenas con grupos terminales hidroxilos y carboxílicos para dar PET de alto peso molecular y agua como subproducto. Otra reacción que también ocurre en este proceso involucra cadenas con grupos terminales vinílicos y hidroxílicos, donde también se obtiene PET de alto peso molecular y acetaldehído como subproducto.⁶

1.3. Propiedades físicas y químicas de PET.

La presencia de los grupos éster y del anillo aromático en la cadena le confieren a PET sus propiedades básicas como son: buena resistencia mecánica, constante dieléctrica inherente, barrera a los gases y a la humedad, una sobresaliente resistencia química y térmica, su notable transparencia óptica y la facilidad de reciclar productos formados a partir de él, entre otras. En general El PET se caracteriza por su elevada pureza, alta resistencia y tenacidad. Cuando se orienta mejora sus características ya que su arreglo estructural es más compacto. Lo que significa que las interacciones entre las cadenas son mayores dando como resultado que sus cadenas no tengan tanta movilidad.^{2,5,6}

En los grupos ésteres presentes en cada una de las cadenas, el átomo de oxígeno del carbonilo presenta una densidad de carga negativa y el carbono del mismo grupo, positiva, esto permite que los grupos éster de otras cadenas cercanas se ordenen alineándose unos con otros para darle una mayor rigidez al material, razón por la cual el PET presenta excelentes propiedades tensiles.

Por otro lado el anillo aromático le da rigidez a la molécula no permitiendo el giro libre de los segmentos de la cadena teniendo como consecuencia una flexibilidad restringida. De esta manera el volumen libre entre las moléculas adyacentes se reduce y los espacios por los que pueden penetrar los gases o la humedad son muy pequeños, de ahí que el PET cuente con buenas propiedades de barrera a los gases, principalmente al O₂ y CO₂.

Del mismo modo este arreglo estructural le otorga al PET excelentes características térmicas, destacándose su temperatura de fusión dentro de un intervalo de 250-255°C, su temperatura de distorsión térmica está entre los 70°C y una temperatura de transición vítrea alrededor de los 78°C. Una de las desventajas del PET es su baja resistencia al flujo en estado fundido, haciéndose prácticamente imposible de moldearse por procesos de transformación convencionales.^{3,6}

El PET por su baja velocidad de cristalización y en función de las condiciones de operación en la transformación, se puede obtener en estado semicristalino con un 30-40% de cristalinidad o amorfo. Esto causa que las propiedades para cada tipo sean distintas, ya que la estructura morfológica incide directamente sobre las características físicas de este poliéster. La densidad de estos va a cambiar, mientras el PET amorfo tiene una densidad de 1.33 g/cm³, el PET cristalino tiene una densidad de 1.38 g/cm³, la densidad varía en un promedio de 1.35 g/cm³. En términos energéticos, su baja densidad representa una ventaja ya que para su procesamiento se requiere un menor consumo de energía.^{3,6}

En cuanto a la resistencia química, ésta depende del grado de cristalinidad, por ejemplo, el PET semicristalino resiste a los hidrocarburos alifáticos y aromáticos, grasas, ésteres y alcoholes. Su desempeño se reduce cuando se usa para contener agua caliente, vapor, ácidos y bases concentradas, hidrocarburos halogenados y cetonas. El PET amorfo resiste a los mismo agentes químicos que el PET semicristalino, salvo que en esta forma si resiste a los hidrocarburos halogenados.^{2,3}

El PET semicristalino es un termoplástico blanco opaco, posee resistencia mecánica media, pero rigidez y dureza elevadas. Su resistencia al impacto es baja, sin embargo tiene una buena resistencia a la abrasión. La dilatación térmica de este material se sitúa en valores medios, además presenta un aislamiento eléctrico medio lo que implica que no es apto para ser usado como aislante en altas frecuencias. Posee alta absorción de agua, buena resistencia a la fisura por tensión, elevada impermeabilidad a los gases, vapor de agua y aromas.^{2,3}

PROPIEDAD	UNIDADES	VALOR
Densidad	g/cm ³	1.38
Absorción de agua	% ¹	0.1
Resistencia a la Tensión	N/ mm ²	81
Elongación Punto de Ruptura	%	70
Temperatura de Deflexión		
1.86 N/ mm ²	°C	80
0.45 N/ mm ²	°C	115
Resistencia Dieléctrica	kV/ cm	600

Tabla 1.3.1. Principales propiedades del PET semicristalino.
¹ % a 23°C, 50% de humedad relativa y durante 24 horas.

El PET amorfo es un termoplástico transparente, claridad óptica debida al desorden de las cadenas que lo forman, lo que permite que la luz que incide sobre él pase toda, presenta menor rigidez y dureza, pero mejor resistencia al impacto. Su intervalo de temperaturas de uso continuo se encuentra entre -40 a 60 °C y a vacío hasta 100 °C. Se cristaliza por encima de los 90° C provocando cierta turbidez a menos que se haya orientado o sometido a tratamiento térmico con anterioridad.^{2,5}

El PET también puede ser modificado con aditivos para mejorar algunas de sus propiedades, por ejemplo, este poliéster arde fácilmente, para evitarlo se utilizan retardantes a la flama como los óxidos de antimonio, sales de potasio y refuerzos fibrosos. Cuando se quiere que sus propiedades mecánicas sean mejores se utilizan refuerzos o cargas como la fibra de vidrio, el carbonato, el calcio, talco, sobre todo son utilizados en el PET grado ingeniería.²

Los grados ingeniería de PET suelen ser quebradizos debido a su estructura cristalina, cuando se requiere mayor resistencia al impacto, se recomienda modificadores de impacto tales como los policarbonatos, polietileno o elastómeros. Debido a que el PET es relativamente susceptible a la autooxidación, por tener en su estructura segmentos que son fácilmente oxidables, se utilizan agentes antioxidantes. Estos antioxidantes son del grupo amino y se pueden agregar durante la policondensación o la pelletización a concentraciones del 1%.²

PROPIEDAD	UNIDADES	VALOR
Densidad	g/cm ³	1.34
Absorción de agua	% ¹	0.16
Resistencia a la Tensión	N/ mm ²	55
Elongación Punto de Ruptura	%	300
Temperatura de Deflexión		
1.86 N/ mm ²	°C	70
0.45 N/ mm ²	°C	72
Resistencia Dieléctrica	kV/ cm	450

¹ % a 23°C, 50% de humedad relativa y durante 24 horas.

Tabla 1.3.2. Principales propiedades del PET amorfo.

El PET presenta una baja permeabilidad hacia al oxígeno y al dióxido de carbono, esta propiedad se mejora considerablemente como resultado de la biorientación del material. En la industria del envase, esta cualidad permite el desarrollo de botellas para bebidas carbonatadas sustituyendo al vidrio, ya que este material tiene más ventajas principalmente en: seguridad en su manipulación, ligereza y economía.²

Entre los polímeros, el PET es más impermeable a los gases que el PVC y el polipropileno. Su barrera al anhídrido carbónico es suficiente para asegurar la vida de anaquel, necesaria para los modernos sistemas de distribución de muchos productos. Este material tiene buenas cualidades de aislamiento eléctrico, además de un excelente comportamiento térmico y químico, razones suficientes para producir películas aislantes empleadas en bobinas eléctricas y cintas adhesivas. Su elevada resistencia dieléctrica y alta resistencia superficial proporcionan un aislamiento eléctrico adecuado. En promedio presenta una constante dieléctrica de 3.3 a 60 hertz a 25 °C.²

	PET	PET-G	PVC	PC	HDPE	VIDRIO
Aceites y grasas	B	B	B	B	B	B
Alcohol	B	B	B	B	B	B
Ácidos	B	B	MB	L	MB	MB
Álcalis	B	B	MB	M	MB	MB

MB: Muy Buena

B: Buena

L: Limitada

Tabla 1.3.3. Comparación de la resistencia química del PET con otros materiales.

1.4. Principales aplicaciones de PET.

Las aplicaciones que el PET puede cubrir son variadas y depende en gran parte del grado de este mismo. En el caso de las resinas para empaque, debido a su buena barrera a gases y resistencia química, se utilizan en la fabricación de botellas, tarros y frascos para envasar bebidas, alimentos, productos cosméticos y farmacéuticos. Recientemente el PET ha sido utilizado para sustituir al policarbonato en la fabricación de contenedores de agua purificada con capacidad de 5 galones, debido en parte por que ofrece mayor claridad óptica.^{2, 16}

En los últimos años se ha generalizado el uso de contenedores de boca ancha para el envasado de mayonesas, salsas, café y mermeladas que tradicionalmente se envasaban en frascos de vidrio. En los Estados Unidos el mercado para este tipo de envases alcanza ya los 5 billones de unidades, esto nos indica que la sustitución del vidrio por el PET se está dando a pasos grandes.¹⁷ El mercado de las bebidas carbonatadas se incrementa día a día, existiendo una gran variedad de diseños y capacidades (0.5, 1, 1.5, 2 litros; retornables y no retornables). México ocupa uno de los primeros lugares en consumo de bebidas carbonatadas en el todo el mundo, lo que implica que la demanda de este material se incremente año con año.²

En el caso de PET grado película, su remarcado éxito comercial se debe a la combinación de propiedades físicas como tenacidad, durabilidad, excelentes características eléctricas. Su buena estabilidad hidrolítica, química y térmica además de que posee buena permeabilidad a la humedad y gases, lo convierten en un material apropiado para incursionar en aplicaciones tan diversas como cintas magnéticas, sistemas de aislamiento eléctrico ó como material de empaque.^{2, 5}

Cuando se destina como material de empaque se emplea como base de laminados termosellables o metalizados. El espesor de las películas es generalmente de 12 micras y son usadas en forma plana, tratadas con sistemas de arco eléctrico o químicamente impresas o metalizadas. Normalmente estas se producen conjuntamente con otros materiales en forma de recubrimientos o laminados, evaporados sobre películas ó co-extruidas con otros polímeros. Los principales usos que se les da abarcan el empaque de productos que son muy sensibles a la humedad que requieren larga vida de anaquel como los dulces, galletas, fármacos, reactivos y polvos para preparar bebidas.^{2, 5}

Las películas empleadas para cintas magnéticas son generalmente de 8 a 16 micras de espesor, tienen propiedades mecánicas isotrópicas y pueden ser estiradas a lo largo de la dirección de movimiento en el cassette. A esta clase de material se le conoce como película tensionada. En el segmento eléctrico, dependiendo del espesor las aplicaciones son diferentes, por ejemplo, las películas ultradelgadas (1 micra o menos) se usan en capacitores hasta las películas de 0.5mm utilizadas para aislamiento de motores, también se incluyen películas para transformadores y aislamiento de cable.⁵

En el sector industrial cubre una amplia variedad de películas: listones para la transferencia térmica desde cuatro a seis micrómetros, ventanas de 23 micrómetros para celdas solares, lentes de seguridad, etiquetas, cintas adhesivas de contacto y en laminaciones impresas. Otras aplicaciones son las películas para proyectores, microfichas y dibujo, donde se requieren espesores más gruesos, de 75 hasta 275 micrómetros. La película fotográfica también se fabrica de PET.²

Debido a su resistencia, el PET grado fibra se emplea en telas tejidas y cordeles, partes para cinturones de seguridad, hilos de costura y refuerzos de llantas. Por su baja elongación y alta tenacidad, en refuerzos para mangueras además en partes de bicicleta, botones, broches, etc. Su resistencia química le permite ser usado en cerdas de brocha para pinturas y cepillos industriales.^{2,3}

Recientemente al PET ha sido desarrollado como lámina. Está disponible en diferentes grados: amorfa, cristalina y espumada. Las láminas amorfas tienen buena resistencia a todos los ingredientes convencionales de los alimentos, conservan sus propiedades a bajas temperaturas y es posible esterilizarlas por sistemas de óxido de etileno o rayos gama. Las láminas cristalinas presentan un alto nivel de cristalinidad y son de color blanco opaco. La lámina espumada tiene buena resistencia a la temperatura para horneado hasta de 204°C y mantiene sus propiedades a temperaturas de congelación.²

A pesar de la enorme variedad de aplicaciones en las que PET es utilizado, existen condiciones en las cuales este material no cuenta con un rendimiento del todo satisfactorio. Por ejemplo, cuando a este material se le somete a temperaturas de uso mayores a su temperatura de uso continuo o de su T_g , como en el envasado de ciertos alimentos ó para esterilizar se deforma. Esto se debe a que su resistencia térmica se abate, lo que trae como consecuencia que bajo esas circunstancias el material se reblandece perdiendo su forma original debido a que las cadenas poliméricas del poliéster empiezan a moverse o vibrar por el efecto de la temperatura sobre ellas.

1.5. Surgimiento del PEN como posible sustituto del PET.

El polinaftalato de etileno (PEN) es un poliéster recientemente comercializado ya que combina en su estructura la rigidez de un anillo naftalénico con la flexibilidad de un grupo alifático de cadena corta. Esta estructura le confiere características físicas y químicas superiores al politereftalato de etileno (PET), éste último posee una gran demanda y es ampliamente utilizado en todo el mundo en una gran variedad de aplicaciones.

El PEN mejora varias de las propiedades del PET como barrera al oxígeno y dióxido de carbono, por lo que puede sustituir a este último en muchas aplicaciones, como en envases para el llenado en caliente de alimentos o bebidas. Su mayor estabilidad dimensional y térmica además de su módulo de Young permiten la fabricación de películas flexibles de alta calidad que pueden ser usados en las industrias fotográfica, de audio y vídeo, al igual que en la eléctrico-electrónica.⁹

Por sus propiedades fisicoquímicas, el PEN podría llenar el vacío que existe entre el PET y las poliimidas, las últimas son materiales de alto rendimiento que tienen una gran estabilidad a altas temperaturas, pero sus elevados costos limitan su uso. En cambio el PET es un polímero de bajo precio pero de bajo desempeño bajo condiciones extremas de uso. Este poliéster es más barato que las poliimidas además de que su comportamiento frente a altas exigencias es mejor que el PET.⁹

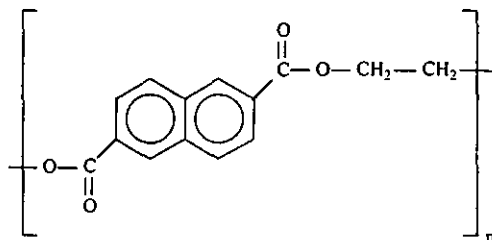


Figura 1.5.1. Estructura química del PEN.

Una de las principales razones por las cuales por las cuales el uso de PEN no se ha generalizado es su alto costo de producción del monómero del cual se parte. El monómero principal a partir del cual se sintetiza, el 2,6-NDC, es muy caro, en comparación con los que se usan para producir al PET son de cuatro a cinco veces más altos, en un futuro se espera que con las nuevas plantas productoras los costos de este se abatan y sea más accesible para la industria en general.

Una de las primeras empresas que en 1994 comenzaron a producir los monómeros de partida en la síntesis de PEN, el ácido 2,6-naftalendicarboxílico (2,6-NDA) y el 2,6-naftalato de dimetilo (2,6-NDC), fue Amoco Chemicals Inc. En 1998 la producción de este compuesto alcanzó las 27,000 toneladas. En 1997 la empresa Eastman construyó la primera planta en el mundo que produciría en forma continua PEN con una capacidad de 10,000 toneladas métricas, usando como monómero de partida al 2,6-NDC.¹⁰

1.5.1. Síntesis del PEN.

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

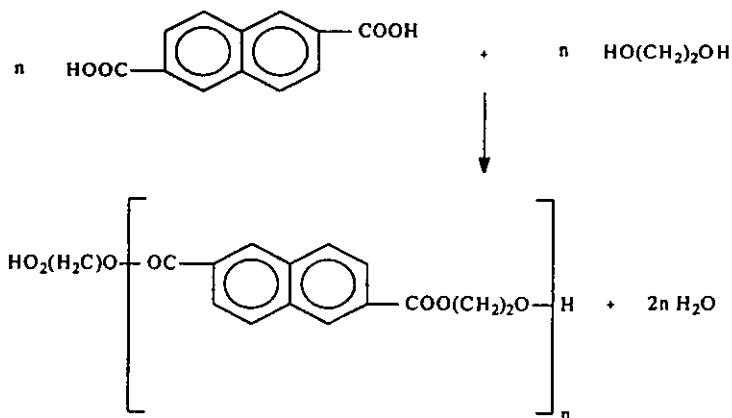


Figura 1.5.1.1. Esquema de reacción en la formación de PEN a partir del 2,6-NDA.

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

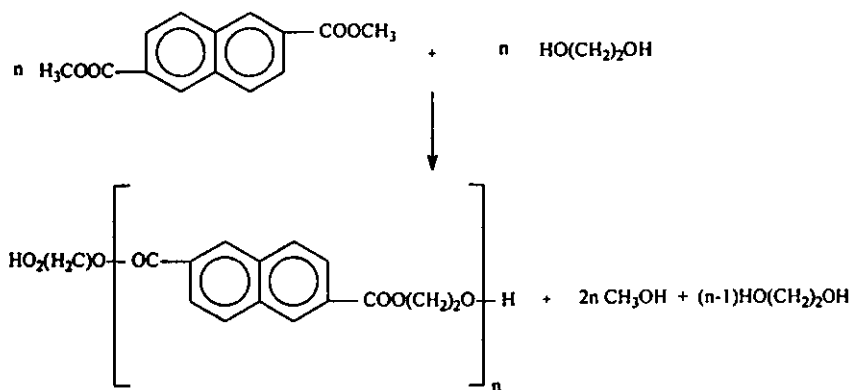


Figura 1.5.1.2. Esquema de reacción en la formación de PEN a partir del 2,6-NDC.

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

A medida que progresa la reacción, la viscosidad de la mezcla se incrementa con el grado de polimerización, y la difusividad de la molécula de etilenglicol a través de la masa reaccionante hacia la interfase líquido-vapor varía en un intervalo extremadamente grande y puede ser muy baja en algunos casos. Tanto en la formación del oligómero como en la policondensación se emplean catalizadores y representan un parámetro muy importante a controlar ya que de la cantidad de estos depende que no se lleven a cabo reacciones de degradación.^{11, 12}

Los catalizadores empleados para la formación del oligómero BHEN son sales organometálicas de Pb, Zn, Co, Mg, Ni, y Ti siendo el más activo de todos ellos el Pb. Para la etapa de policondensación se emplean complejos organometálicos de Bi y Sb, de esta manera el tiempo requerido para esta etapa deberá ser ajustado con la cantidad de catalizador empleado para minimizar la degradación del PEN a largos períodos de reacción. La concentración óptima de cualquiera de estos catalizadores y la temperatura de reacción deberá ser de 30×10^{-5} (mol/mol BHEN) y 285-293°C respectivamente.^{3, 11}

1.6. Propiedades físicas y químicas del PEN.

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

De todas las propiedades que un polímero posee las más importantes son las térmicas por que nos dicen su estabilidad frente a diferentes condiciones de uso, en el caso del PEN, este posee una temperatura de transición vítrea alrededor de los 124°C y una temperatura de fusión entre los 262-273°C. En este caso las características térmicas son un importante parámetro en el procesamiento, ya que nos indican en que intervalo de temperaturas hay que operar los equipos para fundirlo o reblandecerlo. Un parámetro que depende de las características térmicas de este material es la estabilidad dimensional, esto quiere decir que aún cuando el módulo del PEN es alto, que generalmente implica un encogimiento térmico mayor, éste permanece bajo especialmente alrededor de los 100°C sin importar que tanto se siga incrementando el valor del módulo.¹¹

A causa de que en la estructura molecular del PEN hay grupos funcionales éster, lo que implica que este material es susceptible a la hidrólisis, es decir tiene la capacidad de tomar humedad de la atmósfera. Sin embargo, tiene cuatro veces más resistencia a la hidrólisis que el PET. Asimismo este poliéster es resistente a la mayoría de los solventes excepto al ácido sulfúrico, nítrico y clorhídrico concentrados, lo que implica que su variedad de aplicaciones sea más grande.^{11, 12}

Con respecto a la barrera a la difusión de gases es también superior a la del PET, su permeabilidad al vapor de agua, O₂ y CO₂ es únicamente de 1/3 a 1/5 de los valores correspondientes al primero, lo que lo convierten en un potencial material para el envasado de bebidas carbonatadas y alimentos en general. Otra característica de este polímero es su comportamiento frente a los rayos UV, bajo estas circunstancias el PEN bloquea la luz en una longitud de onda por debajo de los 380 nanómetros, lo que quiere decir es que tiene mucho mejor estabilidad frente a los rayos del sol que el PET.^{11, 12}

La permeabilidad del PEN muestra que su estabilidad térmica es mejor que la del PET, manteniendo su valor normal para nitrógeno hasta los 65°C. En el caso del dióxido de carbono muestra una variación menor con respecto al PET. Las propiedades de barrera mejoradas del PEN, lo hacen adecuado para producir envases pequeños.³

El polinaftalato de etileno presenta un módulo de flexión 50% mayor y un 35% más resistencia a la tensión que el PET. Estas cualidades representan un potencial de reducción en la cantidad de éste destinados para ciertas aplicaciones. Su desempeño a elevadas temperaturas permite el llenado en caliente sin presentar problemas de distorsión de pared. Algunos grados de este material soportan temperaturas de llenado de 98°C exhibiendo encogimientos de menos del 1% siendo adecuados para fabricar envases que contengan productos que requieran ser sometidos a procesos de esterilización o pasteurización.³

PROPIEDAD	VALOR
Temperatura de transición vítrea (°C)	124
Temperatura de fusión (°C)	265
Resistencia a la deflexión térmica (°C)	160
Módulo elástico (M Pa)	265
Elongación a la ruptura (%)	80
Resistencia a la tensión (Pa x 10 ⁻³)	60
Encogimiento térmico (% , 150°C)	0.90
Absorción de humedad (%)	0.30
Resistencia a la hidrólisis (hr)	200
Permeabilidad al CO ₂ (g/m ² , 24 hr)	3.70
Permeabilidad al O ₂ (g/m ² , 24 hr)	0.80
Permeabilidad al vapor (g/m ² , 24 hr)	6.70

Tabla 1.6.1. Principales propiedades del PEN.

1.7. Principales aplicaciones del PEN.

Dado que el PEN tiene propiedades térmicas, mecánicas, de barrera a los gases y resistencia química superiores al PET su variedad de aplicaciones desde luego crece. En el sector de envases ofrece una variedad de ventajas sobre el PET, por ejemplo, transparencia óptica, resistencia química, alta estabilidad térmica y una alta barrera a O₂ y CO₂, de esta manera se puede usar en envases para alimentos. En general, las aplicaciones del PEN son para productos que deben ser envasados en sistemas de llenado en caliente, aunado a su protección contra los rayos UV.^{10,11,12,13}

Las películas de PEN pueden ser utilizadas para soldar partes electrónicas soportando temperaturas de hasta 260°C durante un periodo de 10 segundos, otras aplicaciones son para ser utilizadas en capacitores, en el aislamiento eléctrico para motores, encapsulado de celdas solares y placas para identificación con código de barras. En audio y video, la tendencia a la miniaturización ha forzado el desarrollo de especímenes más delgados, permitiendo mayor duración de estas en los casetes de tamaño estándar. Un proceso similar está sucediendo en la industria de películas fotográficas, donde existe la necesidad de producir cartuchos de película más compactos para cámaras de menor tamaño.^{3,9,14}

Agente Químico	Elongación a la ruptura %	
	PET	PEN
1% Ácido Clorhídrico		
2 Semanas	72	85
5 Semanas	74	106
10% Ácido Clorhídrico		
2 Semanas	4	69
5 Semanas	0	60
1% Sosa Cáustica		
2 Semanas	76	97
5 Semanas	60	126
10% Sosa Cáustica		
1 Semanas	0	70
2 Semanas	0	50
Gas Amoniaco		
2 Semanas	15	93
10 Semanas	0	96

Tabla 1.7.1. Resistencia química de películas de 1 mm @ 70°C de PET y PEN.

Como fibra, el PEN también puede cubrir una gran variedad de aplicaciones, ya que por su módulo, tenacidad y características térmicas puede ser un atractivo candidato para el reforzamiento de ciertos materiales que están sujetos a una alta exigencia de resistencia, como las llantas. El PEN representa una lógica opción para usarse como filtro expuesto a altas temperaturas y a materiales corrosivos, por ejemplo, en la filtración de gases industriales.^{11,14}

De las anteriores aplicaciones ya existen marcas comerciales, por ejemplo en el caso de las películas de PEN, la empresa Teijin Limited comenzó a comercializar a partir de 1989 su producto de marca Teonex, que está destinado principalmente para emplearse en áreas eléctricas e industriales. Asimismo la empresa ICI Films a partir de 1992 empezó a comercializar la película de marca Kaladex y también está destinada inicialmente a aplicaciones eléctricas, sin embargo en la actualidad estas marcas ya las encontramos en diversas aplicaciones que van desde las cintas magnéticas hasta las películas fotográficas. De esta forma este poliéster tiene un mejor rendimiento sobre el PET, podría considerarse como un material que pudiese llenar el espacio que hay entre el PET y otros de alto desempeño como el polifenilsulfóxido, las poliamidas y las poliimidas que se usan en las mismas aplicaciones pero son más caras.¹⁶

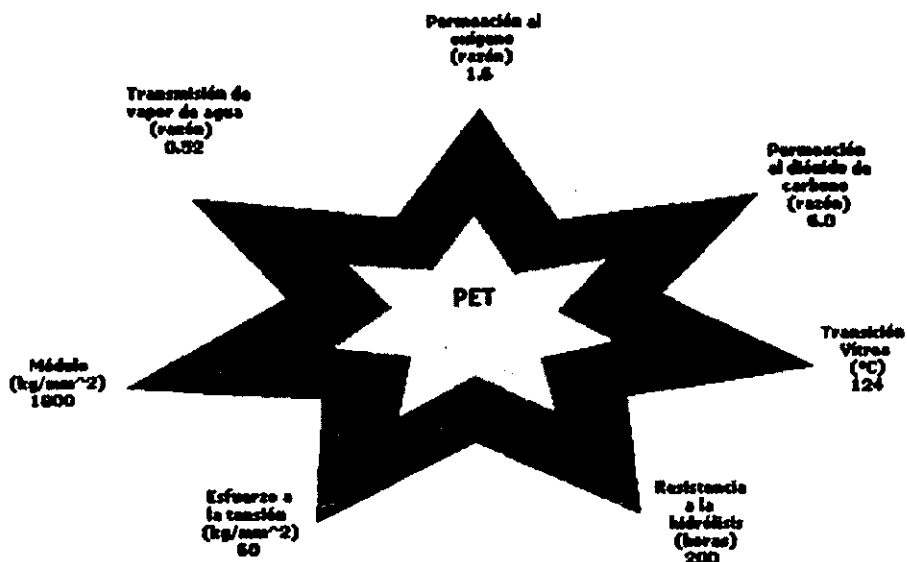


Figura 1.7.2. Cuadro comparativo de propiedades entre PET y PEN.

1.8. Las mezclas PET / PEN: opción en la búsqueda de un material con propiedades balanceadas.

Es claro que en la actualidad el desarrollo de materiales con mejores propiedades representa a largo plazo un beneficio económico y social, ya que por un lado se daría impulso a la investigación en esta área y por otro significaría que la industria en general se interesaría para producir éstos a gran escala lo que implica mayor inversión y más empleos. Asimismo esta nueva búsqueda implica entre otros aspectos el desarrollo de nuevas tecnologías o aprovechar las existentes para alcanzar este objetivo.

A pesar de que el PET posee buenas propiedades para un número importante de aplicaciones existen condiciones de uso bajo las cuales este material ya no conserva su rendimiento. Es en el sector de los envases donde recientemente el desempeño de este políéster no es el adecuado ya que cuando se le requiere para soportar temperaturas de uso mayores a su temperatura de transición vítrea o resistencia térmica, se deforma resultando inservible para tal objetivo. Tal situación se presenta cuando el PET es requerido para envasar ciertos productos alimenticios que por sus características necesitan hacerse a temperaturas mayores a los 90°C ó cuando se les somete a un proceso de esterilización. A causa de esto el polímero no puede ser reutilizado, por lo que se convierte en un desperdicio que a mediano plazo puede generar un severo daño a la ecología del país. Aunque el políéster reciclado representa una solución para este problema, no es atractivo desde el punto de vista económico ya que producto reciclado se obtiene una resina de menor grado que solo es utilizable en alfombras.

El otro políéster que podría sustituir al PET, el PEN, su uso aún no se ha generalizado debido a que el monómero de partida que se emplea para su producción, el 2,6-naftalato de dimetilo (2,6-NDC), es de cinco a cuatro veces más caro que el DMT o el TPA que se usan para la producción del PET. En este sentido, debido a que el PET presenta problemas de rendimiento y que además la utilización en forma masiva del PEN no es posible a mediano plazo por sus altos costos, es necesario encontrar una forma de desarrollar un nuevo material que combine las propiedades de ambos polímeros y que sea atractivo desde el punto de vista económico.

La forma más viable que se encontró para combinar las características de ambos polímeros la constituyen las mezclas poliméricas. El objetivo es la obtención de un material balanceado en propiedades, lo que implica la combinación de facilidad de procesamiento del PET, sus relativos bajos costos de producción, sus buenas propiedades físicoquímicas con las mejores cualidades del PEN. Existen dos formas de poder obtener las mezclas, una de ellas son las mezclas físicas y la otra es por medio el mezclado vía procesamiento reactivo, esta última de mayor interés por su grado de aplicabilidad.

Las principales operaciones de procesamiento de polímeros por medio de las cuales se pueden hacer las mezclas son básicamente dos, el moldeo por inyección y soplado y la extrusión. En estos procesos las resinas deben estar fundidas para que puedan ser transformadas, sin olvidar que es importante cuidar el intervalo entre la temperatura de fusión de los polímeros y la temperatura de descomposición térmica para evitar que los materiales se degraden.

El moldeo por soplado o propiamente inyección sopló, mediante el cual se elaboran envases, botellas, tarros y frascos. Consiste en la inyección de una preforma que se calentará de 10 a 20° C arriba de la temperatura de transición vítrea, para posteriormente estirarla y simultáneamente introducirle aire a presión, lográndose una biorientación de las moléculas en dirección longitudinal y transversal. Dichas moléculas se ordenan en forma tal que proporcionan a los productos moldeados un incremento notable en sus propiedades de barrera y propiedades mecánicas.⁴

El proceso de extrusión a través del cual se pueden producir películas para empacar alimentos, láminas, tuberías, cintas, etc., resulta ser el más atractivo, en primera instancia se debe a que ofrece la ventaja de ser una técnica de procesamiento versátil, aunado a ello, se trata de un proceso que es insuperable en importancia económica, ya que el costo de operación es relativamente bajo.⁴

De esta forma el mezclado vía procesamiento reactivo es el que más ha sido estudiado por los grupos de investigación y por algunas empresas como Eastman y Amoco. Sin embargo, debido a la incompatibilidad que estos polímeros presentan no se ha logrado obtener un producto homogéneo, es decir, un material que esté formado por una sola fase. Esta incompatibilidad se debe a que en el sistema se presenta una baja entropía de mezclado asociada con las grandes estructuras moleculares de los polímeros, razón por la cuál en las mezclas físicas y aún en el procesamiento reactivo no se alcance la compatibilidad de manera total.

En un estudio hecho por Stewart et.al.¹⁵ sobre las mezclas PET/PEN encontró que a medida que aumentaba la temperatura de procesamiento (285-305°C), la claridad óptica de los materiales obtenidos mejoraba, característica que él asoció con la miscibilidad del sistema. Sin embargo esta característica no es suficiente para determinar si el sistema alcanza o no la miscibilidad, para esto fue necesario determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de cada material. Ya que cada polímero presenta una T_g distinta, entonces si la mezcla no es homogénea presentará dos distintas T_g's, si es homogénea presentará una sola determinación. Los resultados obtenidos indicaban que a medida que aumentaba la temperatura de procesamiento la T_g era única, evidencia clara de que el sistema había alcanzado la miscibilidad.

Además a estos materiales se les caracterizó por medio de Resonancia Magnética Nuclear Protónica (RMN ¹H), los resultados indicaron la formación de un nuevo componente en el sistema, es decir, la aparición de un copolímero era la causa por la cual los polímeros se compatibilizaran. Esto se debe a que se presenta una reacción entre el PET y PEN llamada de transesterificación, la cual ha sido investigada últimamente y es pieza clave para entender el comportamiento químico de las mezclas y la repercusión en sus propiedades.

La reacción de transesterificación entre los polímeros es la causa de la formación de copolímeros, los cuales ya poseen en su estructura la inclusión de las estructuras originales de PEN y PET, razón por la cual el nuevo material formado posee propiedades de acuerdo al contenido de cada uno de los polímeros, es evidente entonces que la reacción de transesterificación promueve la miscibilidad del sistema.^{9,17,18}

Es importante que las mezclas PET / PEN logren alcanzar la mayor miscibilidad posible, ya que significaría que las propiedades de este nuevo material son uniformes, por ejemplo, una suficiente transparencia óptica es un factor importante en la elaboración de envases y esto se logra cuando la reacción de transesterificación se ha completado por lo menos un 10%, porcentaje que se puede controlar durante el procesamiento.¹⁵ Asimismo la cristalinidad debe ser alta para lograr mejores propiedades mecánicas, que es función directa de la composición de cada uno de los polímeros en la mezcla. Por otro lado altos contenidos de PEN en las mezclas puede provocar la pérdida de resistencia térmica ante la presencia de humedad en el material, por último la barrera tanto al paso del oxígeno como del dióxido de carbono aumenta al aumentar el contenido de PEN en mezclas de PET.¹⁹

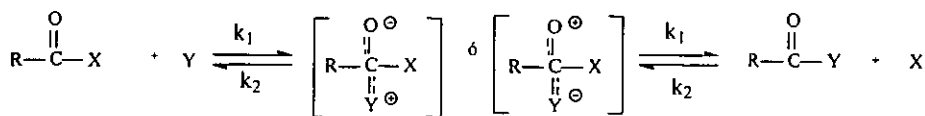
Uno de los sectores que hasta ahora ha tenido mayor interés en las mezclas PET / PEN es la industria del envasado, ya que este desarrollo podría significar la expansión de su mercado. En especial en la elaboración de envases para bebidas carbonatadas, es por eso que las mezclas deben cumplir con ciertas características para satisfacer las demandas de este sector. Una de las aplicaciones que se debe satisfacer en forma inmediata es el de llenado en caliente. Para esto su temperatura de transición vítrea debe estar arriba de los 85°C por lo menos, lo cual se logra aumentando el contenido de PEN en las mezclas.²⁶ Sin embargo no es al único mercado al que pueden incursionar, también podrían ser usadas como películas para aplicaciones en el sector eléctrico-electrónico como material aislante, en la industria fotográfica o en fibras ya que la deficiencia del PET no solo es térmica sino también mecánica y química. Entonces se podrían abatir los costos en la fabricación de varios productos, mejorar su rendimiento y competir directamente con las poliimidas y las poliaramidas en precio y rendimiento.

1.9. Importancia de la reacción de transesterificación en el procesamiento de las mezclas PET / PEN.

Las reacciones de intercambio en los polímeros ocurren a elevadas temperaturas (frecuentemente en estado fundido) entre grupos funcionales de las moléculas con diferentes grados de polimerización o composición química. Este tipo de reacciones tiene un efecto significativo sobre la estructura de los materiales obtenidos así como en sus propiedades. Como una regla este tipo de reacciones son reversibles.²⁰

Sin embargo en la literatura a este tipo de reacción le llaman de transesterificación, la cual es la forma general de llamar a las reacciones que se dan entre los grupos funcionales éster y otros que pueden ser un alcohol, un ácido carboxílico u otro éster. Cuando se produce la reacción con cada uno de estos grupos funcionales, el mecanismo que siguen las reacciones se denominan de manera distinta, por ejemplo, cuando un éster reacciona con un grupo terminal hidroxilo, un ácido carboxílico u otro éster, se les llama alcoholisis, acidólisis o directo intercambio de ésteres respectivamente. De ahí que haya confusión de cómo nombrarlas correctamente, ya que para que la transesterificación ocurra en un sistema polimérico tendrían que existir cadenas con grupos terminales hidroxilos lo cual no es posible a menos que generen durante el mezclado. La probabilidad de que esto suceda son muy bajas, por lo que el término correcto es de intercambio aunque no es un término todavía discutido ni aceptado.

Por analogía con la química orgánica, la mayoría de las reacciones de intercambio de los poliésteres ocurren o son el resultado de la sustitución en los átomos del carbonilo a través de un proceso de adición-eliminación, como se ilustra en el siguiente esquema:



Donde X = OH, OR'', OCOR''' ó Cl, Y puede ser un agente nucleofílico neutro o cargado negativamente (R'OH y R'O o R'CO₂, respectivamente. La teoría de la química orgánica indica que la formación de este intermediario probablemente ocurre cuando el nucleófilo ataca de forma perpendicular al carbonilo, sin embargo experimentalmente esta especie no ha sido aislada y es muy difícil hacerlo.²⁰

La reacción de intercambio entre un grupo éster y un grupo hidroxilo es usualmente llamada alcoholisis. Esta es una reacción de gran importancia comercial ya que se emplea para la producción de la mayoría de los poliésteres. La alcoholisis ocurre a través del ataque nucleofílico de un compuesto con grupo terminal hidroxilo a un átomo del carbono del éster. Esta procede lentamente sin catalizador aún a altas temperaturas.²⁰

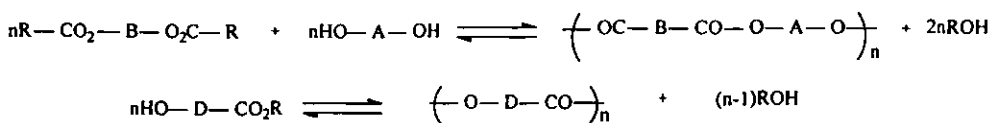


Figura 1.9.1. Esquema general de la alcoholisis.

La reacción de cambio entre un grupo éster y un grupo carboxílico comúnmente es llamada acidólisis. Como sucede en otras reacciones de intercambio de ésteres es aceptado generalmente que la constante de equilibrio sea uno. En el caso de los poliésteres la acidólisis juega un papel importante en la redistribución del peso molecular y de las unidades del copolímero durante el mezclado a elevadas temperaturas.²⁰

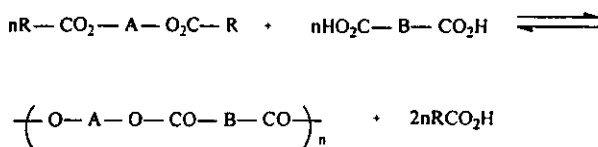


Figura 1.9.2. Esquema general de la acidólisis.

El otro tipo de mecanismo es el de intercambio directo de ésteres. Éste es quizá el menos estudiado en la formación de poliésteres, sin embargo, este tipo de reacción juega un papel muy importante en la determinación química de los copoliésteres procesados a altas temperaturas y la influencia que tiene sobre los productos hechos por la mezcla de diferentes poliésteres. La redistribución de las longitudes de cadena y la aleatoriedad de las unidades químicas son consecuencias de reacciones intra e intermolecular de intercambio éster-éster.²⁰ El control de estas reacciones puede dar un nuevo método para la preparación de copolímeros con una amplia variedad de micromorfologías. Pocos datos han sido reportados para la cinética y equilibrio de esta reacción. Una reacción de segundo orden (primer orden para ambos ésteres) es generalmente aceptada así como una energía de activación de 130-150 kJ/mol. Hasta el momento la constante de equilibrio no ha sido calculada, pero por ser dos estructuras idénticas se espera que su valor esté cercano a la unidad.²⁰

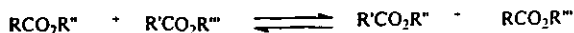


Figura 1.9.3. Esquema para el mecanismo del intercambio directo de ésteres.

En general estos mecanismos de intercambio en un sistema polimérico pueden ocurrir de dos maneras, la primera de ellas es intramolecular, es decir, cuando los grupos funcionales en una misma cadena reaccionan. En este caso los productos resultantes serían dos, uno de ellos una cadena corta de homopolímero y otro cíclico de bajo peso molecular. Cuando se trata de cadenas con grupos terminales individuales, también ocurre lo mismo, con la diferencia de que se forma una cadena corta con el grupo funcional terminal.²¹

La otra manera en que estos mecanismos se den es intermolecular, es decir cuando los grupos funcionales de las cadenas de dos polímeros diferentes interactúan. Se pueden dar dos casos, uno cuando las cadenas con grupos no terminales reaccionan para formar dos cadenas distintas combinadas. En el otro caso, las cadenas con un grupo funcional terminal ataca a otra que no tiene y se da la combinación de las dos, adicionalmente se forma una cadena con un grupo terminal que originalmente no lo tenía.²¹

En un sistema polimérico la posibilidad de que ocurran la alcoholisis o la acidólisis dependerá de la existencia de cadenas con grupos funcionales terminales. En cualquiera de los dos poliésteres la existencia de cadenas con estas características es mínima, ya que la longitud de la cadena es tan grande, que las posibles interacciones de un grupo funcional terminal de otra cadena o en la misma son despreciables. De tal manera que las únicas posibilidades de que los mecanismos anteriores se lleven a cabo son por la generación de cadenas con grupos funcionales terminales durante el mezclado o por que se induzca la formación de estas con un tratamiento químico previo al mezclado.

En los últimos años diversos grupos de investigación se han dedicado a investigar las mezclas de poliésteres, en particular en lo referente a la cinética de la reacción de transesterificación de poliésteres con otros polímeros. En 1982 Devaux et.al.²² hizo un estudio con el sistema policarbonato-polibutilén tereftalato (PC-PBT) a diferentes concentraciones de catalizador (derivados de titanio) y temperaturas. Para analizar el comportamiento cinético utilizó el modelo cinético propuesto inicialmente por Yamadera y Murano²³ en 1971, que es un modelo de segundo orden reversible, que con simplificaciones como la reversibilidad de la reacción y la formación de copolímeros al azar suponen que las constantes de rapidez de reacción son iguales, finalmente llegan a un modelo de pseudo primer orden.

Devaux concluye que el mecanismo que sigue este sistema es el de intercambio directo de ésteres y que este se ajusta a un modelo cinético de pseudo primer orden. No fue sino hasta 1993 que apareció el primer estudio sobre las mezclas PET / PEN vía extrusión reactiva, Stewart et.al.¹⁵ quien modeló este sistema como una cinética de primer orden a través del método de Devaux que es solamente aplicable a reacciones de segundo orden reversible, concluye que el sistema sigue un modelo igual al propuesto por Devaux aunque sobre el mecanismo de reacción menciona que puede ser que no haya diferencia entre un mecanismo y otro.

En un trabajo reciente Kenwright et.al.^{24,25,26} discute la discrepancia que existe en los trabajos publicados con respecto a la cinética para el sistema PET/ PEN. En sus estudios estos investigadores emplean una mezcla PET/ PEN 50/50 en peso con la modificación de grupos finales hidroxílicos y concluyen que la reacción de transesterificación es de segundo orden reversible y que la concentración de grupos terminales hidroxílicos favorecen en mayor grado la transesterificación, aunque siguen usando el modelo de Devaux para el cálculo de los parámetros cinéticos.

Sin embargo en un trabajo de investigación reciente se ha encontrado que cuando el PET y PEN son procesados bajo condiciones isotérmicas y en presencia del aire atmosférico, las cantidades iniciales de estos dos componentes pueden cambiar significativamente durante el proceso a temperaturas por encima de los 280°C debido a la degradación termo-oxidativa. El polímero que es más susceptible a la degradación es el PET, ya que su contenido disminuye notablemente después de los 60 minutos de haberse iniciado el proceso, mientras que el PEN permanece en las mismas condiciones.²⁷

Es posible que la generación de cadenas con grupos terminales sean producto de la degradación del PET, lo que complica aún más el estudio de una cinética única ya que ahora involucraría las reacciones de degradación, que desde luego afectan seriamente la calidad del producto y que se ve reflejado en los bajos grados de transesterificación que se reportan.²⁷

Es así que hasta el momento la reacción de transesterificación, las reacciones de recombinación y los mecanismos no han sido entendidos completamente a nivel molecular ni mucho menos la influencia de los catalizadores, en parte, por la diferencia de los sistemas utilizados hasta el momento, que difieren hasta en las composiciones utilizadas, las atmósferas presentes, los catalizadores y las temperaturas. Además el modelo matemático propuesto por Devaux corresponde a otro sistema polimérico que sigue un comportamiento muy diferente al de PET/PEN.

Es importante destacar la importancia que tiene el estudiar la cinética de la reacción de transesterificación no sólo del punto de vista químico, sino también su importancia industrial, ya que los problemas que presentan las mezclas PET/PEN después de ser procesadas están relacionados con el comportamiento de la reacción dentro del equipo de extrusión. Este sistema puede considerarse como un reactor en donde pueden efectuarse diversas reacciones de polimerización como la de en masa, formación de copolímeros, etc. En suma todos los tipos de reacciones en la síntesis de polímeros pueden llevarse a cabo siempre y cuando se cuente con la información del comportamiento cinético de la reacción que es indispensable para fijar los tiempos de residencia de los reactivos en el extrusor.²⁸

Así es que los dos parámetros más importantes en el análisis del proceso de la extrusión reactiva son la cinética y la distribución de tiempos de residencia, ya que su combinación refleja el grado de homogeneidad del producto a la salida del extrusor.²⁸ Así, es claro que lo relevante de contar con un modelo cinético único que nos permita mejorar el proceso de mezclado, y de esta manera obtener un material con las propiedades adecuadas para su uso posterior. Dada la complejidad que hay en este sistema polimérico para seguir una cinética única, que en el caso de las mezclas PET / PEN, se complica aún más cuando se presentan las reacciones de hidrólisis del PET. Por eso es necesario estudiar la reacción de transesterificación bajo condiciones controladas, lo que significa principalmente que se evite la degradación de las especies.

El esquema que en el presente trabajo se propone es estudiar esta reacción entre el PET y PEN con moléculas modelo, es decir, compuestos que estructuralmente tengan las mismas unidades reactivas de los polímeros, pero ya no con el mismo tamaño. Esto nos permitiría seguir una cinética única, indispensable para el entendimiento del mecanismo y el orden de la reacción de transesterificación necesarios para entender cual es el efecto de esta reacción en las propiedades físicas de las mezclas y poder relacionarla con lo que pasa en el procesamiento.

Capítulo II.

2. Desarrollo Experimental.

2.1. Síntesis y purificación del dinaftoato de etilenglicol y dibenzoato de etilenglicol.

La síntesis de los compuestos modelo es una de las etapas más importantes para el estudio cinético, ya que del grado de pureza con que estos se obtengan dependerá en gran medida el éxito del trabajo experimental. El compuesto modelo que simula la estructura química del PEN, por tener en su estructura un anillo naftalénico es el dinaftoato de etilenglicol (NEN).

El dinaftoato de etilenglicol se obtiene a partir de la reacción entre el cloruro de naftoilo (Aldrich) y el etilenglicol (J.T. Baker) en una relación molar de 2:1, los reactivos utilizados son grado reactivo por lo que no fue necesario que se sometieran a un proceso de purificación adicional.

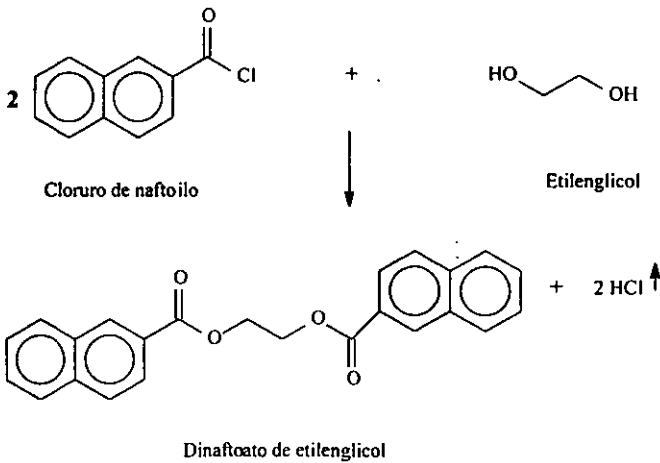


Figura 2.1.1. Esquema de la síntesis de NEN.

Para la síntesis de un lote de dinaftoato de etilenglicol, se coloca primero en un matraz de tres bocas 2 gramos de cloruro de naftoilo, el matraz se calienta en un baño de aceite a una temperatura de 110°C. Una vez que la temperatura permanece constante se le agrega en forma dosificada 0.3 mL de etilenglicol agitando en todo momento. Esto con el objetivo de que el cloruro de naftoilo esté en exceso relativo, ya que por ser una molécula sumamente reactiva atacará al etilenglicol en sus dos grupos terminales hidroxilos, favoreciendo así la formación del dinaftoato de etilenglicol.

Al mismo tiempo que se le va agregando el etilenglicol se le suministra un flujo de nitrógeno para desplazar al ácido clorhídrico que se forma en la reacción como gas y llevarlo al contenedor con la solución de hidróxido de sodio (1M) para neutralizarlo, sin que eso implique que sea totalmente neutralizado, ya que también puede salir con el nitrógeno. El tiempo de reacción fue de cuatro horas.

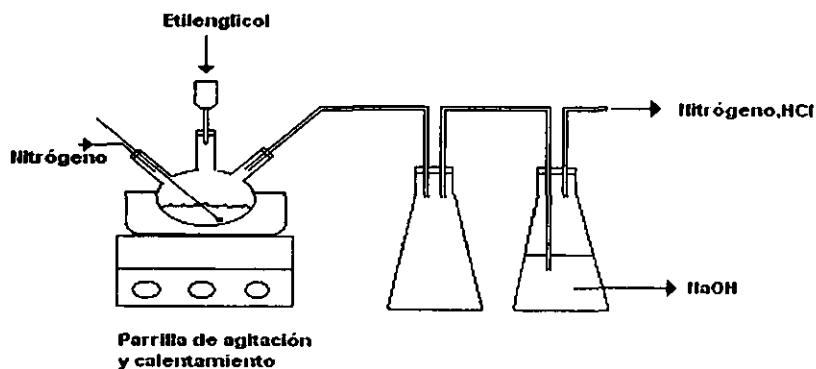


Figura 2.1.2. Equipo para la síntesis del NEN.

Una vez obtenido el producto, el siguiente paso es lavarlo para extraer el dinaftoato de etilenglicol formado, ya que aún en él quedan trazas de cloruro de naftoilo y etilenglicol. Para esto se disolvió éste en metanol (20 m L) y como los ésteres son insolubles en agua, se le agregó pequeñas cantidades de agua desionizada para precipitar al dinaftoato de etilenglicol, éste finalmente se separó y secó a vacío.

Una de las formas más simples de determinar la pureza de un compuesto es por su punto de fusión, desafortunadamente este compuesto no ha sido sintetizado con anterioridad, por lo que no hay una referencia con la cual comparar su punto de fusión.

La purificación del dinaftoato de etilenglicol se realiza por sublimación a vacío. Dicha técnica de purificación se basa en colocar el producto en un sublimador, se somete a vacío y se calienta mediante una cinta de calentamiento cuya temperatura es regulada a través de un termopar y un controlador. En el interior del sublimador hay un bulbo donde el producto sublimado se deposita, esto se logra cuando la temperatura del bulbo es muy baja, para lo cual es necesario llenar el bulbo con nitrógeno líquido.

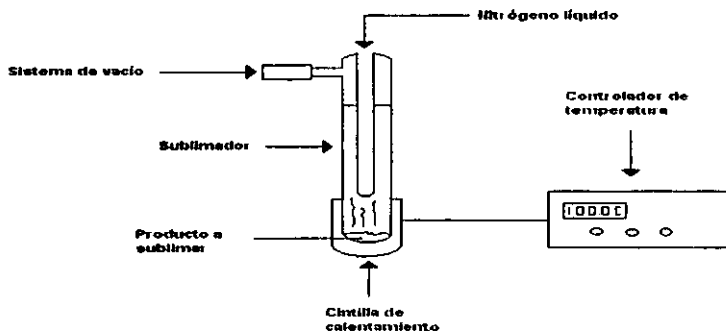


Figura 2.1.3. Equipo para la sublimación a vacío.

El dinaftoato de etilenglicol fue sublimado a vacío a una temperatura de 90°C. El punto de fusión fue determinado en un aparato marca Electrothermal 9100, el cual está en un intervalo de 95-98°C, pero su determinación no basta, es necesario determinar su estructura química para verificar que corresponde al dinaftoato de etilenglicol.

El compuesto modelo que simula a la estructura del PET es el dibenzoato de etilenglicol (BEB), el cual se sintetiza a partir del cloruro de benzoilo (Aldrich) y el etilenglicol (J.T. Baker) en una relación molar 2:1, estos reactivos son grado reactivo por lo que no fue necesaria su purificación.

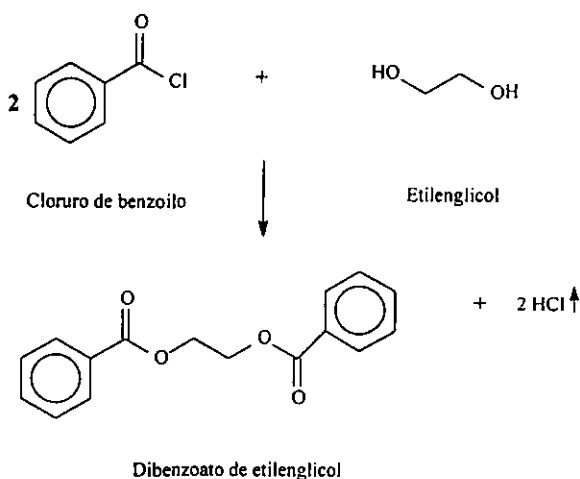


Figura 2.1.4. Esquema de síntesis del BEB.

El esquema de obtención así como la forma de purificación es la misma que se utilizó en el caso del dinaftoato de etilenglicol. Las cantidades de reactivo para la síntesis de un lote de este compuesto son: 2 gramos de cloruro de benzoilo y 0.4 mL de etilenglicol. El punto de fusión está alrededor de los 71°C, este si se puede comparar con la literatura, ya que fue sintetizado por Hovenkamp en 1971 y este autor determinó un punto de fusión de 72°C.²⁹

2.2. Síntesis y purificación del 1-benzoato,2-naftoato de etilenglicol.

La obtención de este compuesto tiene gran importancia para el estudio cinético ya que nos permitirá en primer lugar comprobar que la formación del producto de reacción de transesterificación entre el dibenzoato de etilenglicol y el dinaftoato de etilenglicol corresponda realmente con el compuesto esperado. Por otro lado también permitirá comprobar la reversibilidad de la reacción entre los compuestos modelo.

Éste se sintetiza a partir del cloruro de naftoilo y el benzoato de 2-hidroxi etilo, este último fue sintetizado a partir de ácido benzoico y etilenglicol. Para la síntesis del 1-benzoato, 2-naftoato de etilenglicol se colocan 2 gramos de cloruro de naftoilo en un matraz bola de 250 mL, posteriormente éste se introduce en un baño de aceite a una temperatura de 120°C. Una vez fundido el cloruro de naftoilo se agregan 1.8 mL de benzoato de 2-hidroxi etilo en forma dosificada con el objetivo que el cloruro de naftoilo esté en exceso todo el tiempo y así favorecer la formación del producto deseado. El tiempo de reacción adecuado que se determinó experimentalmente es de 4 horas a partir de que se le agregó la primera gota de benzoato de 2-hidroxi etilo.

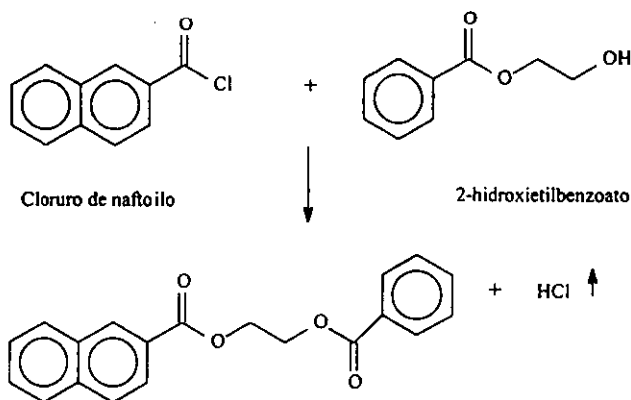


Figura 2.2.1. Esquema de síntesis del 1-benzoato, 2-naftoato de etilenglicol.

El siguiente paso es lavar el producto obtenido en etanol (20 mL), se disuelve completamente, en seguida se le agrega agua desionizada hasta precipitar por completo al producto. Posteriormente se filtra a vacío para recuperar los cristales formados y se deja secando por 90 min. A este también se le sometió a un proceso de purificación de sublimación a vacío. Una vez purificado se determinó su punto de fusión el cual tiene un valor de 68°C.

2.3. Principales técnicas analíticas usadas para la confirmación de la estructura química de los compuestos modelo.

Si bien es cierto el punto de fusión es el indicador más sencillo en la determinación de la pureza de cualquier compuesto cuando se tiene una referencia a la cual consultar. Sin embargo, en el caso del NEN y del BEN no se han sintetizado anteriormente por lo que es necesario recurrir a técnicas analíticas para determinar primero su estructura química y después su pureza. Las principales técnicas que aquí se describirán brevemente son la Resonancia Magnética Nuclear Prótonica y de ^{13}C , la Espectrometría de Masas y la Cromatografía de Líquidos de Alta Resolución (HPLC).

2.3.1. Resonancia Magnética Nuclear.

Una de las técnicas más poderosas para la elucidación de estructuras, tanto de especies orgánicas como inorgánicas es la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) o NMR por sus siglas en inglés. Esta se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 600 MHz, esto hace posible que los estados de energía de los núcleos del analito absorban las radiofrecuencias. Esta absorción de radiofrecuencias por un núcleo en un campo magnético influye el entorno molecular, y este efecto se puede correlacionar con la estructura molecular.³⁰

La frecuencia de la radiación de radiofrecuencias que absorbe un núcleo determinado se ve afectada fuertemente por su entorno químico, esto es, por los núcleos y electrones vecinos, como consecuencias de esto, incluso las moléculas más simples proporcionan una abundante información espectral que puede servir para elucidar sus estructuras químicas. En el análisis estructural el parámetro que nos ayuda a correlacionar la señal emitida con la estructura química es el desplazamiento químico. Este se origina por los pequeños campos magnéticos que se generan debido al movimiento de los electrones alrededor de los núcleos, este parámetro se utiliza para la identificación de grupos funcionales y como una ayuda para determinar la disposición de los grupos.³⁰ Dos de los principales núcleos que se determinan con más frecuencia son los de carbono y los de hidrógeno, de ahí que se les nombre RMN ^{13}C y ^1H respectivamente.

La RMN ^{13}C proporciona información acerca del esqueleto de las moléculas, ya que su desplazamiento químico es de aproximadamente 200 ppm, lo que conlleva a una menor superposición de picos, de este modo es posible observar, para compuestos de masa molecular entre 200 y 400, picos de resonancia individuales para cada átomo de carbono.³⁰

En cambio la RMN ^1H proporciona información de los hidrógenos unidos a cada átomo de carbono en la molécula, ya que dependiendo del número y tipo de hidrógenos unidos al átomo de carbono la señal va a variar.³⁰

Los análisis de RMN ^{13}C y ^1H para los tres compuestos sintetizados se realizaron en un equipo Varian Unit 300 a 300MHz, usando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl_3).

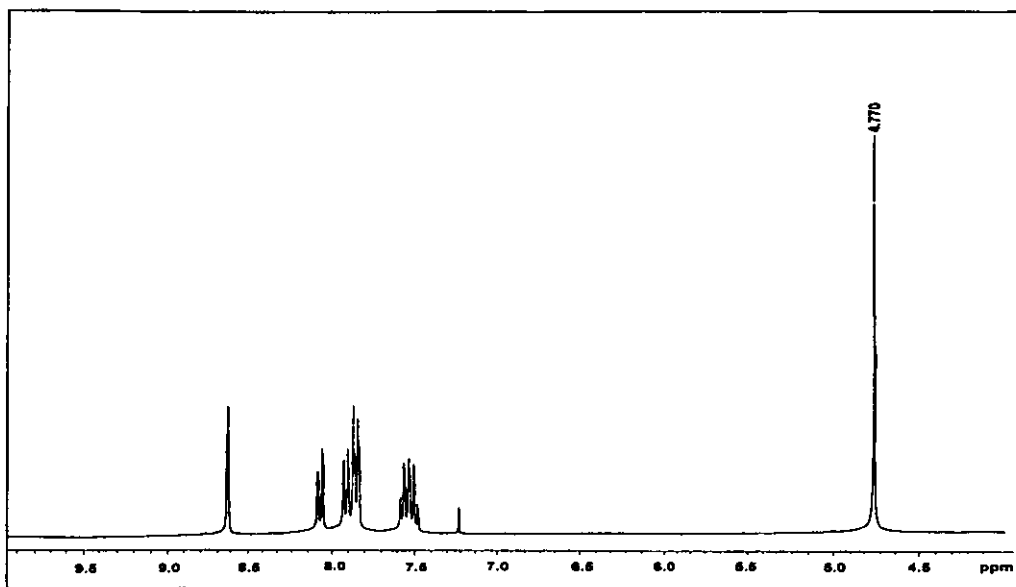


Figura 2.3.1.1. Espectro de RMN ^1H del dinaftoato de etilenglicol.

El espectro de RMN ^1H muestra que la principal señal en la región de 4.770 ppm corresponde a los protones alifáticos, las demás señales que aparecen corresponden a los protones de los anillos aromáticos de la molécula. La señal correspondiente a la señal del PEN por medio de la misma técnica, nos da una señal en alrededor de las 5 ppm, esta diferencia se debe principalmente por que el entorno molecular del polímero es diferente. Para los demás compuestos se presenta el mismo comportamiento.

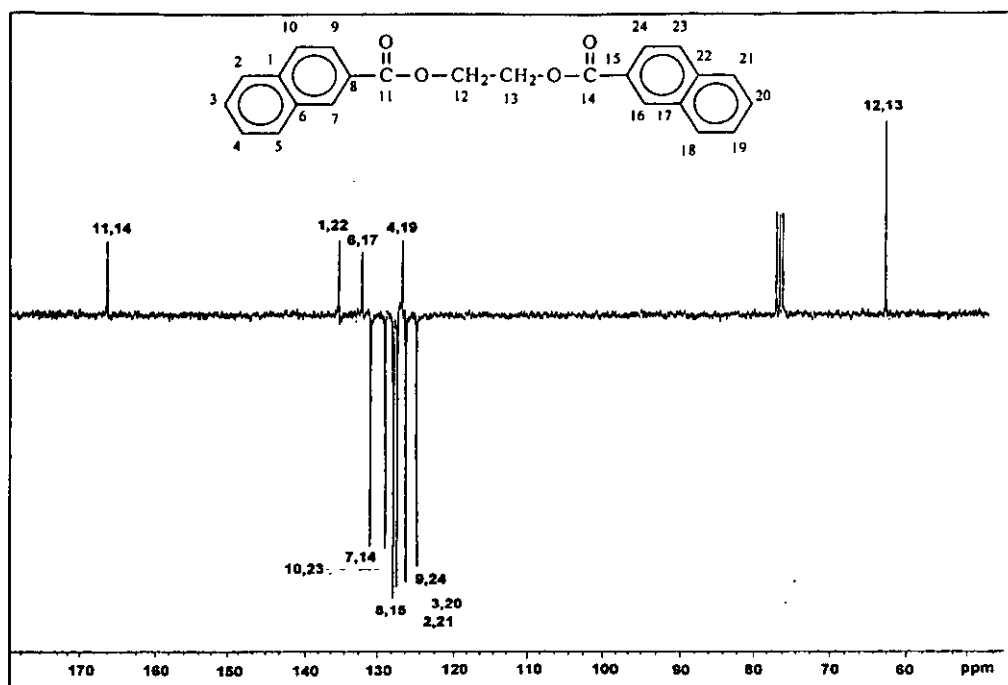


Figura 2.3.1.2. Espectro de RMN ¹³C del dinaftoato de etilenglicol.

En el caso de la RMN ¹³C la asignación de cada señal es más sencilla por que la escala es más grande, lo que permite una mayor facilidad para la identificación de los carbonos de una estructura química. Las principales señales para el dinaftoato de etilenglicol y el dibenzoato de etilenglicol están entre 60 y 62 ppm para los átomos de carbono del fragmento alifático, de 125-136 ppm para los átomos de carbono pertenecientes a los anillos aromáticos, finalmente de entre 166-167 ppm los átomos de carbono del grupo carbonilo. Para el 1-benzoato, 2-naftoato de etileno las asignaciones son intermedias. Para los átomos de carbono cuyo entorno químico sea el mismo que el de otro átomo en la misma molécula, el espectro mostrará una sola señal equivalente. Para este compuesto se tendrá dos señales tanto en los carbonos alifáticos como en los carbonílicos, ya que no es una molécula simétrica.

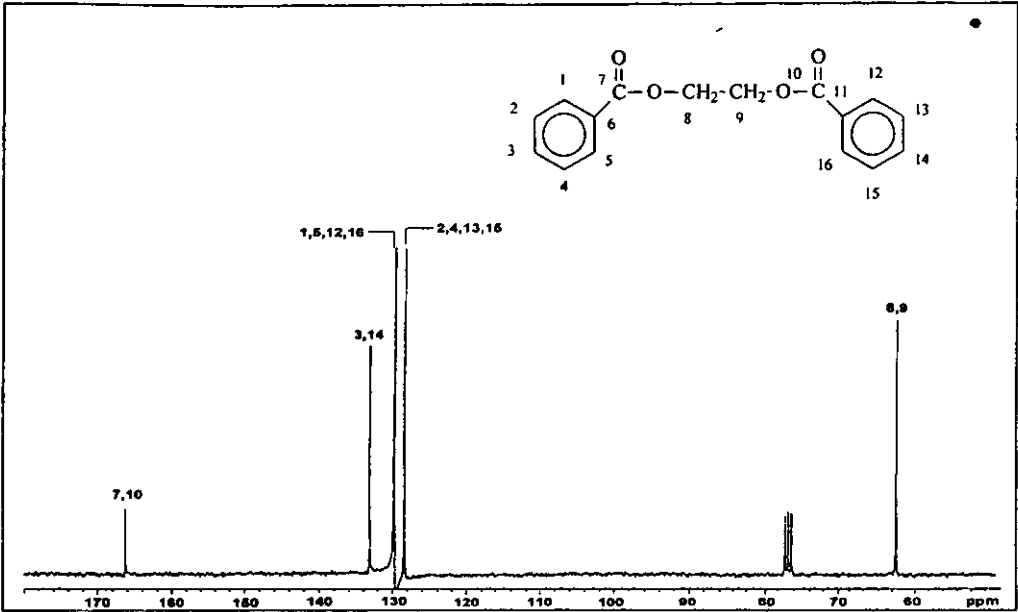


Figura 2.3.1.3. Espectro de RMN ¹³C del dibenzoato de etilenglicol.

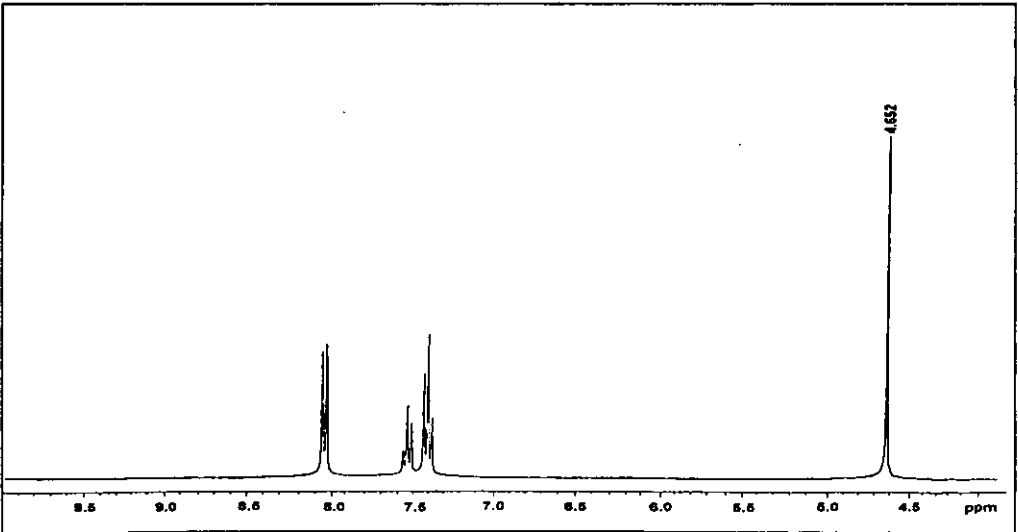


Figura 2.3.1.4. Espectro de RMN ¹H del dibenzoato de etilenglicol.

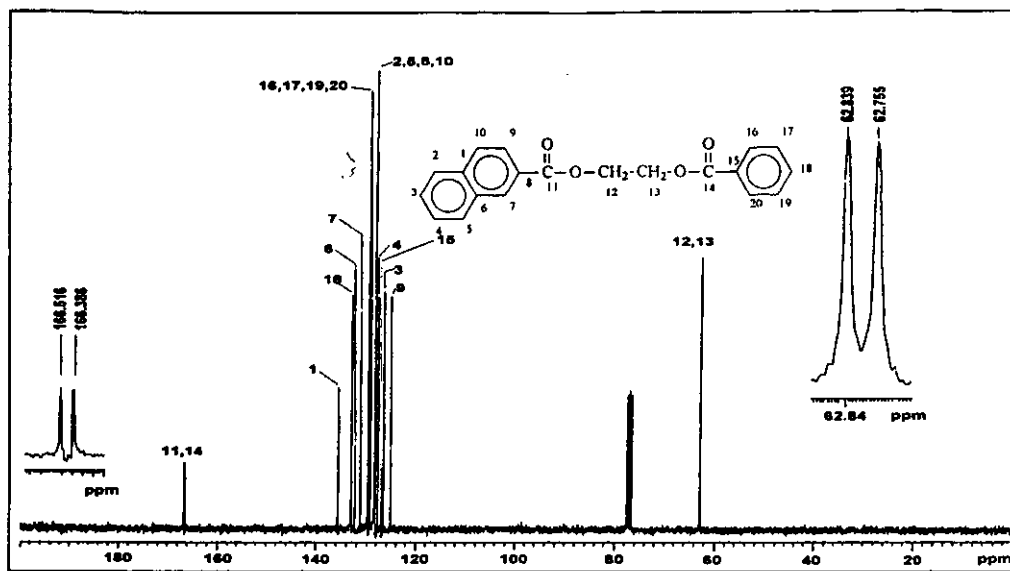


Figura 2.3.1.5. Espectro de RMN ^{13}C del 1-benzoato,2-naftoato de etilenglicol.

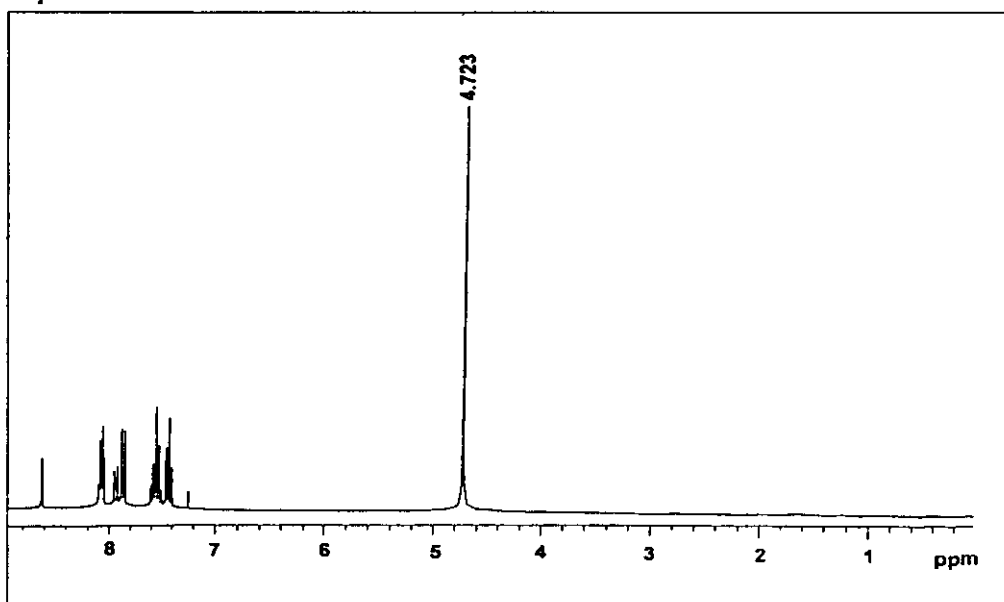


Figura 2.3.1.6. Espectro de RMN ^1H del 1-benzoato,2-naftoato de etilenglicol.

2.3.2. Espectrometría de masas.

Otra de las técnicas analíticas que se usaron para confirmar la estructura química de los compuestos modelo fue la espectrometría de masas, la cual es probablemente de entre todas las herramientas analíticas la de aplicación más general que es capaz de suministrar información acerca de las estructuras de una amplia variedad de especies moleculares complejas. Además también proporciona información acerca de la composición cualitativa y cuantitativa tanto de analitos orgánicos como inorgánicos en muestras complejas.³⁰

Los espectros de masas se obtienen por conversión de los componentes de una muestra en iones gaseosos que se mueven rápidamente y se separan en función de su relación masa carga. El aspecto de los espectros de masas para una especie molecular dada depende en gran parte del método utilizado para la formación de los iones. Los iones para el análisis se producen por el bombardeo de los componentes de las muestras gaseosas con electrones de elevada energía.

La producción de iones gaseosos se hacen por distintos medios los cuales se pueden agrupar en dos categorías, la primera corresponde a las fuentes de fase gaseosa donde la muestra es primero volatilizada, a continuación los componentes gaseosos son ionizados. La segunda categoría la constituyen las fuentes de desorción en la que se prescinde de la vaporización de la muestra, en este caso, la energía se transmite a la muestra sólida o líquida, produciendo la ionización y la transferencia directa de iones de la fase condensada al estado gaseoso iónico.³⁰

La fuente más importante en la espectrometría de masa es la de impacto de electrones, la cual permite la determinación exacta de la muestra, ya que comunica una energía elevada a los iones formados de manera que se encuentran en estados vibracionales y rotacionales excitados. La relajación de estos iones produce un alto grado de fragmentación y resultan espectros de masas complejos.

Cada uno de los picos que muestra el espectro de masas corresponde al peso molecular de los fragmentos de la molécula. Asimismo la intensidad de estas señales está asociada con la abundancia, la especie fragmentada con mayor abundancia es aquella que es más estable. Una de las principales señales es la del ion molecular que corresponde a la molécula original sin fragmentar pero ionizada.³⁰ El equipo utilizado para el análisis es de la marca Jeol JMS-SX 102 a 70 eV usando impacto de electrones.

El espectro de masas de un compuesto puro proporciona diversos tipos de datos que son útiles para su identificación, el primero es el peso molecular del compuesto y el segundo es su fórmula. Los espectros de masas para cada uno de los compuestos muestran claramente que el ion molecular proporcionado por el espectro coincide con el P.M. calculado.

Información proporcionada por los espectros de masas de los compuestos modelo sintetizados		
Compuesto	Peso molecular calculado [g/mol]	Ion molecular [m/z]
Dibenzoato de etilenglicol	270.272	270
Dinaftoato de etilenglicol	370.384	370
1-benzoato,2-naftoato de etilenglicol	320.328	320

Tabla 2.3.2.1.

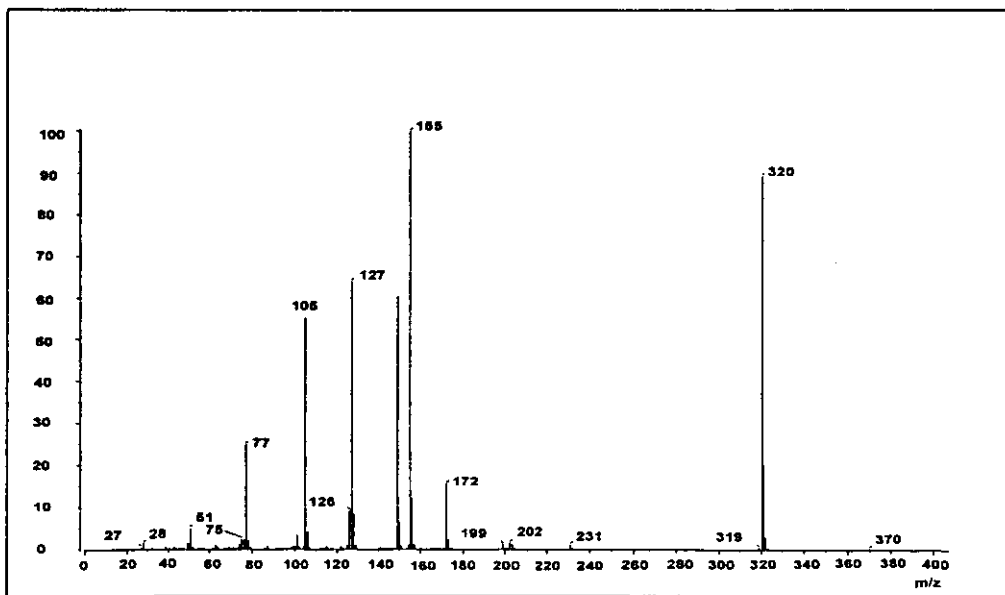


Figura 2.3.2.1. Espectro de masas del 1-benzoato,2-naftoato de etilenglicol.

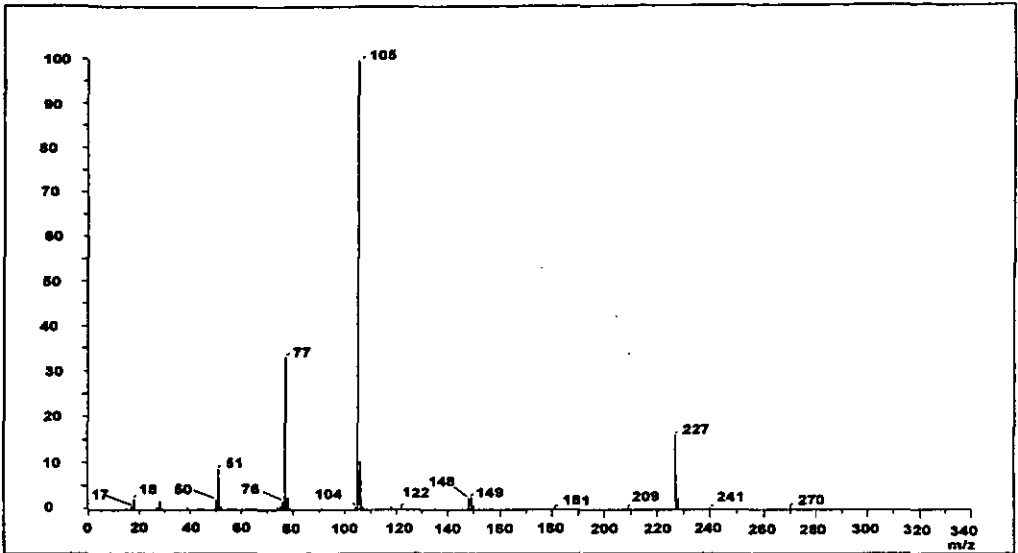


Figura 2.3.2.2. Espectro de masas del dibenzoato de etilenglicol.

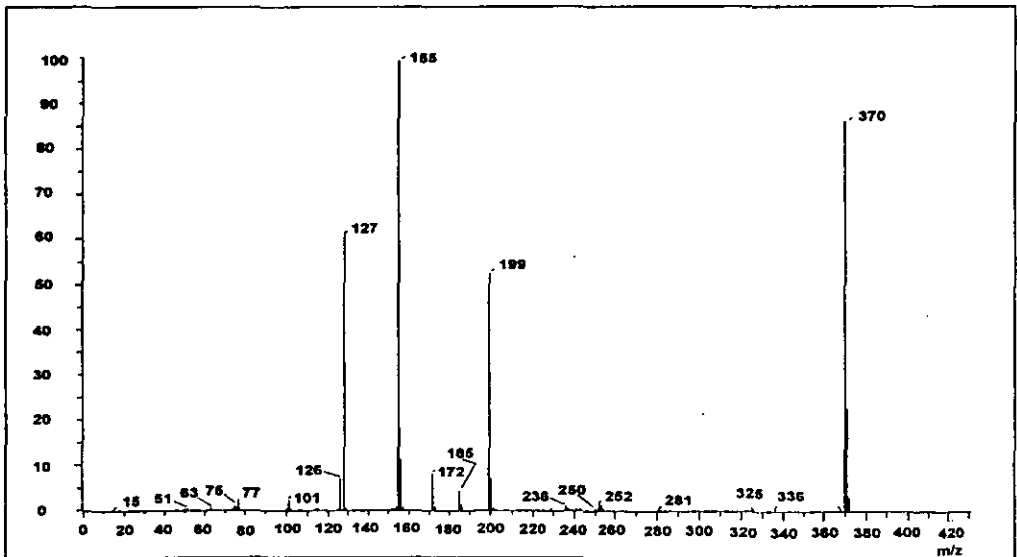


Figura 2.3.2.3. Espectro de masas del diacrilato de etilenglicol.

2.3.3. Cromatografía de líquidos de alta resolución.

Aún cuando ya se determinó que las estructuras químicas de cada uno de los compuestos modelos sintetizados sí corresponden a las que se esperaba de acuerdo al esquema de reacción planteado, cabe la posibilidad de que haya residuos de los reactivos iniciales presentes aún en cada uno de los compuestos que las anteriores técnicas no los haya podido detectar. Una de las técnicas analíticas que permite saber la pureza de estos compuestos en función de la separación es la cromatografía de líquidos, en el caso de que hubiese otros componentes ésta los separa y da el porcentaje de compuesto en la muestra analizada, por lo tanto una medida directa de la pureza de los compuestos modelos.

En todas las separaciones cromatográficas, la muestra se transporta en una fase móvil, que puede ser un gas o un líquido. Esta fase móvil se hace pasar por una fase estacionaria inmisible, la cual se mantiene fija en una columna o sobre una superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyan de manera distinta entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son retenidos con mayor fuerza por la fase estacionaria se mueven lentamente con el flujo de la fase móvil; por el contrario, los componentes que se unen débilmente a la fase estacionaria, se mueven con rapidez. Como consecuencia de la distinta movilidad, los componentes de la muestra se separan en bandas discriminadas que pueden analizarse cualitativa y/o cuantitativamente.³⁰

Es importante considerar que, aunque la cromatografía no conduce a una identificación positiva de las especies presentes en una muestra, proporcionan a menudo la evidencia segura de la ausencia de ciertos compuestos. Los análisis por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) se hicieron en un cromatógrafo marca Hewlett Packard Series II 1090 que cuenta con un detector de UV, con una columna específica para la separación de ésteres de marca Symmetry Columns of Waters Corporation con dimensiones de 4.6X250 mm HPLC Column. Se utilizó como fase móvil una mezcla de acetonitrilo y agua acidulada (pH =4) en una proporción de volumen de 88:12 respectivamente con una velocidad de flujo de 1 mL/min a una temperatura de 30°C en todos los casos. De cada una de las muestras analizadas se realizaron a mayor tiempo, el resultado que se encontró fue que ya no aparecieron otras señales importantes en los cromatogramas.

Resultados del análisis de los compuestos modelo por HPLC		
Compuesto	Tiempo de retención [min]	% Área
Dibenzoato de etilenglicol	3.760	99.832
Dinaftoato de etilenglicol	6.637	98.140
1-benzoato,2-naftoato de etilenglicol	4.967	98.047

Tabla 2.3.3.1.

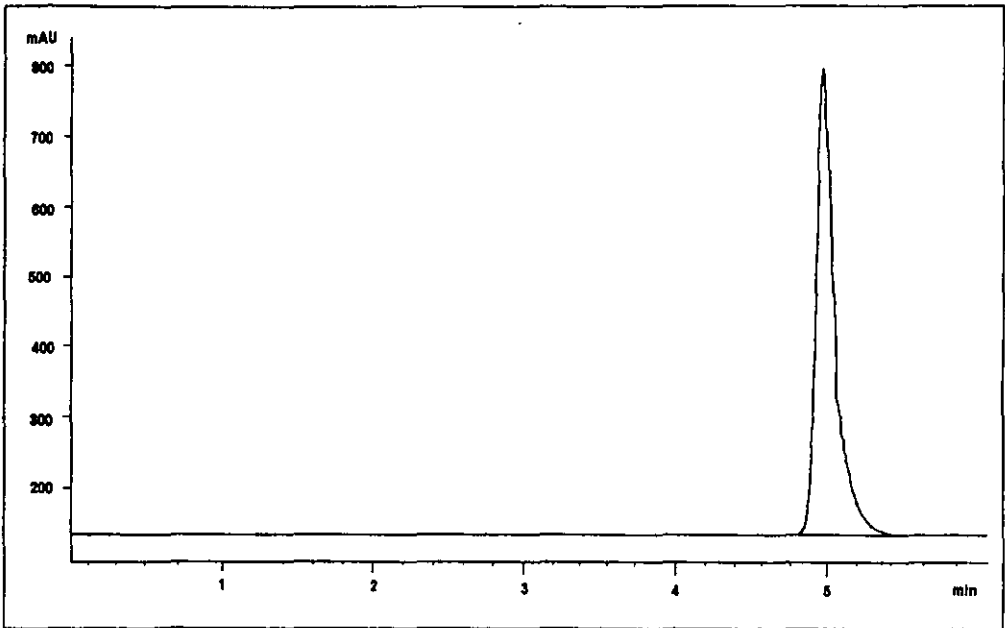


Figura 2.3.3.1. Cromatograma del 1-benzoato,2-naftoato de etilenglicol.

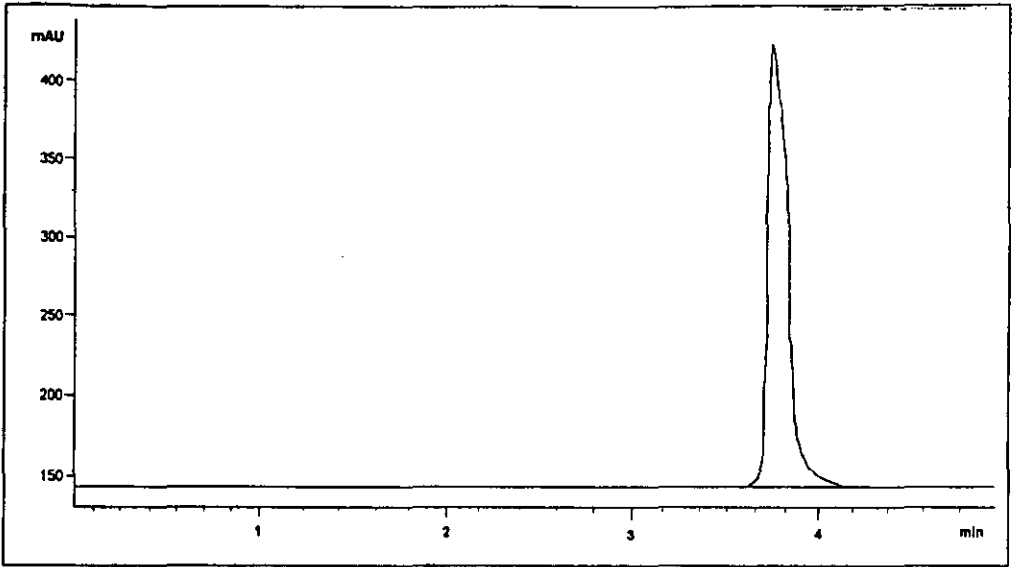


Figura 2.3.3.2. Cromatograma del dibenzoato de etilenglicol.

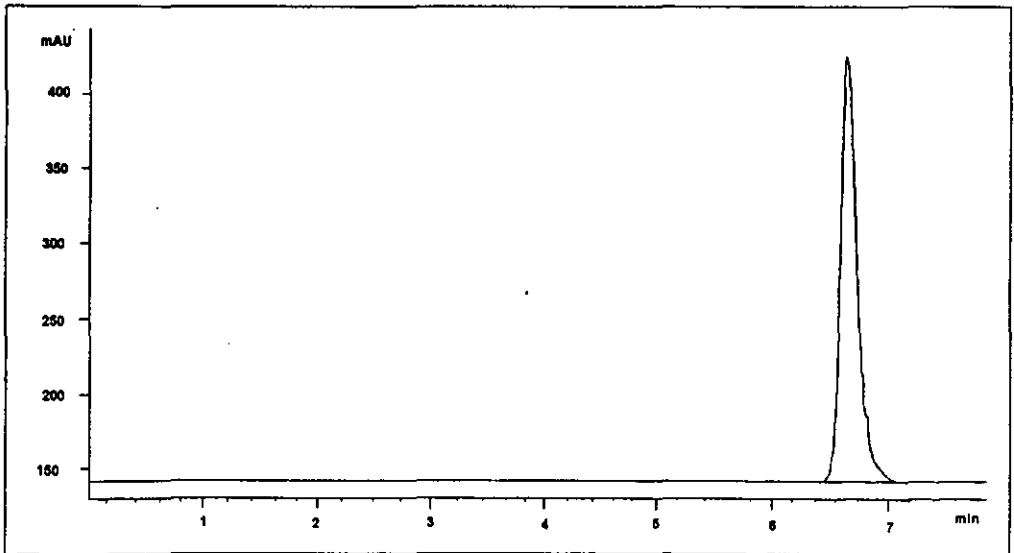
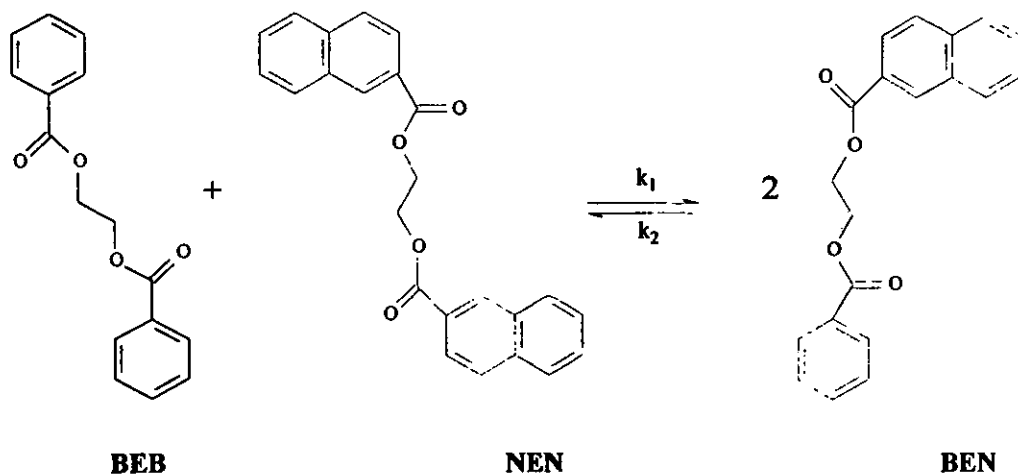


Figura 2.3.3.3. Cromatograma del dinaftoato de etilenglicol.

2.4. Esquema experimental para la reacción de transesterificación de los compuestos modelos.

Los estudios cinéticos requieren que las condiciones a las cuales se vaya a realizar la reacción, tales como temperatura, pureza de los reactivos, limpieza del equipo, tiempo de reacción, sean lo mejor controladas como la técnica experimental lo permita. Del buen control que se tengan de estas condiciones dependerá en gran parte la calidad del estudio cinético propuesto. El esquema de reacción bajo el cual el dibenzoato de etilenglicol y el dinaftoato de etilenglicol se someterán para efectuar el estudio cinético es:



Ya que como el dibenzoato y el dinaftoato de etilenglicol son compuestos altamente susceptibles a tomar humedad del medio ambiente por ser ésteres, al calentarlos pueden sufrir una hidrólisis, por lo que nos es conveniente llevar a cabo la reacción en un sistema abierto. Además de que sus puntos de fusión son relativamente bajos estos se evaporarían afectando la estequiometría de la reacción. Por estas razones se usó un sistema cerrado en donde los reactivos no estuviesen en contacto con el aire y que por lo tanto la estequiometría se conservara en todo momento, además de evitar reacciones laterales. Dicho sistema consistió en colocar las cantidades estequiométricas de cada uno de los compuestos modelo, previamente mezclados en un mortero, en ampollitas de vidrio, las cuales se sumergieron en nitrógeno líquido para evitar que la reacción iniciará al momento de ser selladas a vacío (10^{-2} mmHg).

Una vez selladas, las ampollas (las dimensiones finales fueron de 5 cm de largo) se sumergieron completamente en un recipiente con silicón (baño de aceite) previamente calentado hasta la temperatura de reacción por medio de una parrilla eléctrica. El silicón por tener una buena conductividad térmica nos garantiza que la temperatura es uniforme en todo el recipiente.

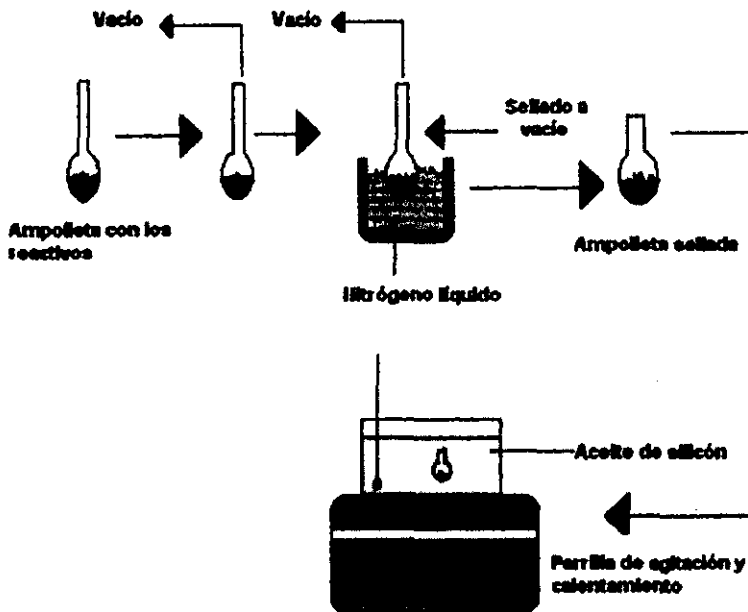


Figura 2.4.1. Equipo para la reacción de transesterificación.

Dado que la reacción es equimolar, la cantidad de cada uno de los compuestos modelos en cada ampolla debe ser la misma. Las condiciones experimentales a las cuales se realizó este estudio cinético, para los diferentes casos son:

- Reacción de transesterificación entre el BEB y el NEN con catalizador.

Peso de BEB en cada ampolla: 0.1276 gramos.

Peso de NEN en cada ampolla: 0.0931 gramos.

Intervalo de temperaturas: 170-210°C.

Catalizador empleado: Acetato de zinc en un 2% molar respecto a la composición molar total.

Peso del acetato de zinc en cada ampolla: 0.0025 gramos. Total de ampollas: 10.

- Reacción de transesterificación entre el BEB y el NEN sin catalizador.

Peso de BEB en cada ampolla: 0.1276 gramos.

Peso de NEN en cada ampolla: 0.0931 gramos.

Intervalo de temperaturas: 220-250°C. Total de ampollas: 10.

- Calentamiento del 1-benzoato,2-naftoato de etileno para estudiar la reversibilidad de la reacción de transesterificación con y sin catalizador.

Peso de BEN en cada ampolla: 0.1276 gramos.

Temperatura: 210°C. Peso del acetato de zinc : 0.0025 gramos. Total de ampollas: 5.

- Reacción de transesterificación con exceso de BEB en una relación molar de 10:1, en presencia de catalizador a una temperatura de 190°C.

Peso del NEN en cada ampolla: 0.01063 gramos.

Peso del BEB en cada ampolla: 0.07755 gramos.

Cantidad de catalizador empleado: 0.0011 gramos de acetato de zinc por ampolla. Total de ampollas: 4.

En todos los casos el seguimiento de la reacción se realizó por medio de RMN ¹H en un equipo Varian Unit 300 a 300 MHz, usando como disolvente cloroformo deuterado (CDCl₃).

Capítulo III

3. Resultados y Discusión.

3.1. Reacción de transesterificación entre el BEB y NEN.

3.1.1. Reacción de transesterificación con exceso de BEB.

El orden de una reacción se determina mediante el análisis del comportamiento de cada una de las especies reaccionantes involucradas con respecto al tiempo que requieren para formar el producto, es decir, la conversión que alcanzan en un determinado tiempo. Los principales métodos que se emplean para obtener el orden de una reacción a partir de datos experimentales son el diferencial e integral. El más utilizado es el integral, que consiste en comparar las concentraciones observadas y estimadas en función del tiempo. Sin embargo el método que se utilice dependerá en gran medida de los datos experimentales que se tengan.³¹

Es importante determinar el comportamiento que siguen los compuestos modelo uno frente al otro para poder saber con mayor certeza cual es el orden de la reacción. Para lograr esto, se estudió la reacción con exceso de uno de los compuestos modelo, esto nos permitirá ya no estudiar una reacción de segundo orden reversible sino una de pseudo primer orden. El experimento se realizó a una temperatura de 190°C durante 3 horas en una proporción molar de 10:1. La técnica de RMN ¹H nos proporciona como datos experimentales las fracciones mol convertidas de cada una de las especies, éstas son el resultado de sumar todas las áreas integradas de las señales de los protones alifáticos, y dividir cada área integrada entre la suma de estas.

Es importante mencionar que en este caso la región alifática es la de mayor interés para el análisis cinético, ya que es la que más información nos proporciona acerca de cómo se va dando la reacción de intercambio de ésteres. La señal de los protones alifáticos del BEB están en 4.66 ppm, los del NEN en 4.77 ppm. Al avanzar la reacción de intercambio, los protones del compuesto combinado proporcionan una señal intermedia que conforme avanza la reacción se vuelve más intensa. Los espectros de RMN ¹H muestran que el compuesto que está en menor cantidad casi se termina primero, así mismo aparece una nueva señal entre los dos picos (4.66 y 4.77) cuyo desplazamiento químico se encuentra en 4.72 ppm, que corresponde a la del producto (BEN). Los datos de fracciones mol convertidas nos muestran que en todo momento la cantidad de BEB se mantiene prácticamente constante y que la del NEN se va agotando.

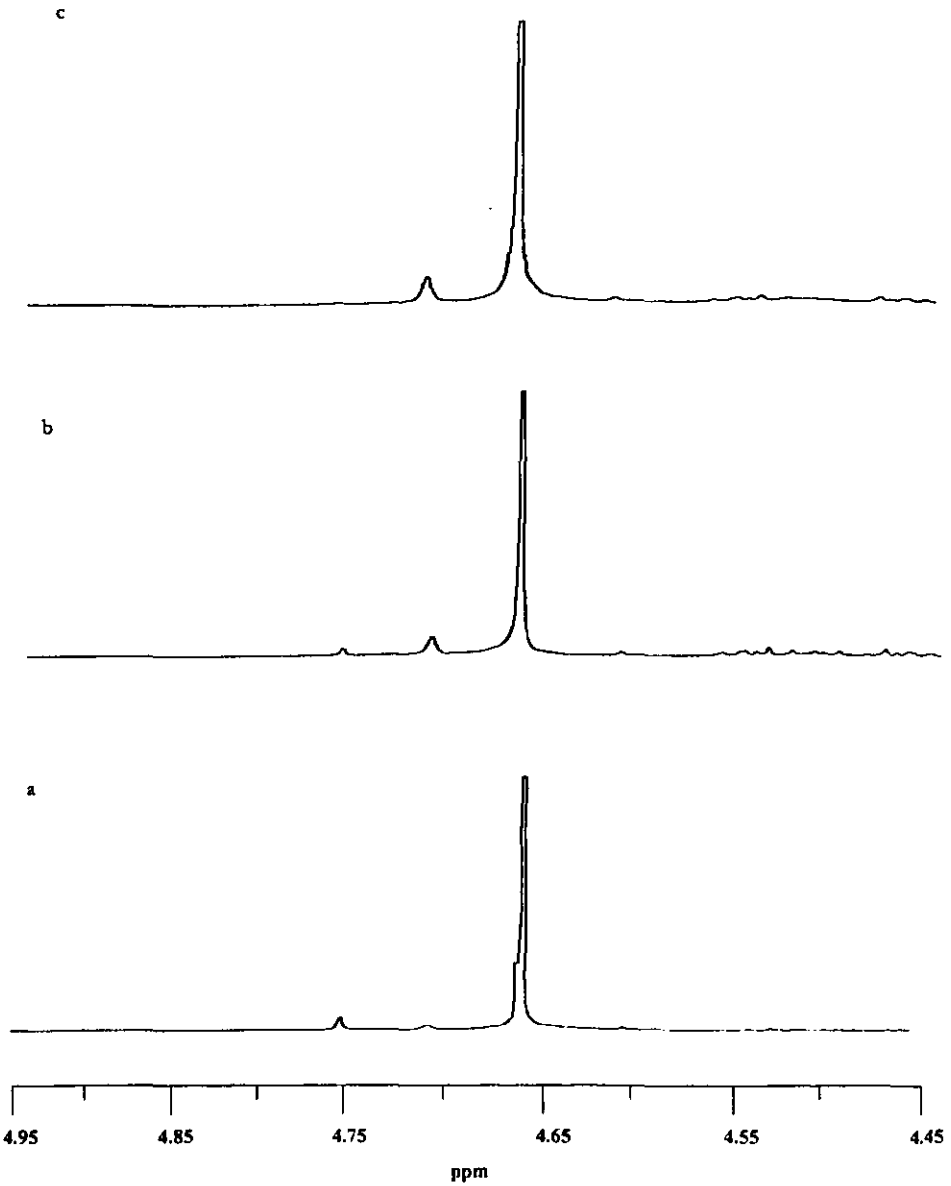


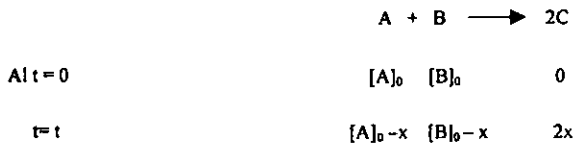
Figura 3.1.1.1 Espectros de RMN ^1H para la reacción de transesterificación con exceso de BEB a 190°C . a) 10 minutos de reacción. b) 45 minutos y c) 180 minutos.

Fracciones mol convertidas en la reacción de transesterificación con exceso de DBE.			
Tiempo	X _{NEN}	X _{BEN} ¹	X _{BEB}
0	0.10	0	0.90
10	0.0690	0.0683	0.8623
45	0.0542	0.1046	0.8253
60	0.0163	0.1119	0.8454
180	0.0049	0.1445	0.8555

¹Fracción mol del producto de reacción que tiene en su estructura unidades de benzoato y naftoato.

Tabla 3.1.1.1.

La reacción ya no obedece a un segundo orden reversible si no que ahora el comportamiento que sigue es de pseudo primer orden irreversible. Analizando el comportamiento del NEN bajo el siguiente esquema de reacción:



Donde A representa al BEB, B al NEN y C al producto de reacción BEN. X es la fracción mol convertida de C.

La expresión cinética que describe a este esquema de reacción es:

$$-\frac{d[B]}{dt} = k([A]_0 - x)([B]_0 - x) \dots\dots\dots(3.1.1.1)$$

Pero como $[A]_0 \gg [B]_0$, la fracción mol de A permanece prácticamente constante en todo momento, por lo tanto la ecuación resultante con $k_{obs} = k([A]_0 - x)$ es la siguiente:

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{obs}([B]_0 - x) \dots\dots\dots(3.1.1.2)$$

Como la fracción mol de B en cualquier momento es $[B] = [B]_0 - x$, la ecuación se convierte en:

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{obs}[B] \dots\dots\dots(3.1.1.3)$$

La ecuación diferencial de primer orden (3.1.1.3) se resuelve mediante el método de la separación de variables de la siguiente forma:

$$-\int_{[B]_0}^{[B]} \frac{d[B]}{[B]} = k_{obs} \int_0^t dt \dots\dots\dots(3.1.1.4)$$

Finalmente se obtiene la expresión que describe el comportamiento cinético de esta reacción con la cual se calcula el valor de la k_{obs} a través de una regresión lineal de los datos experimentales.

$$\ln\left(\frac{[B]_0}{[B]}\right) = k_{obs} t \dots\dots\dots(3.1.1.5)$$

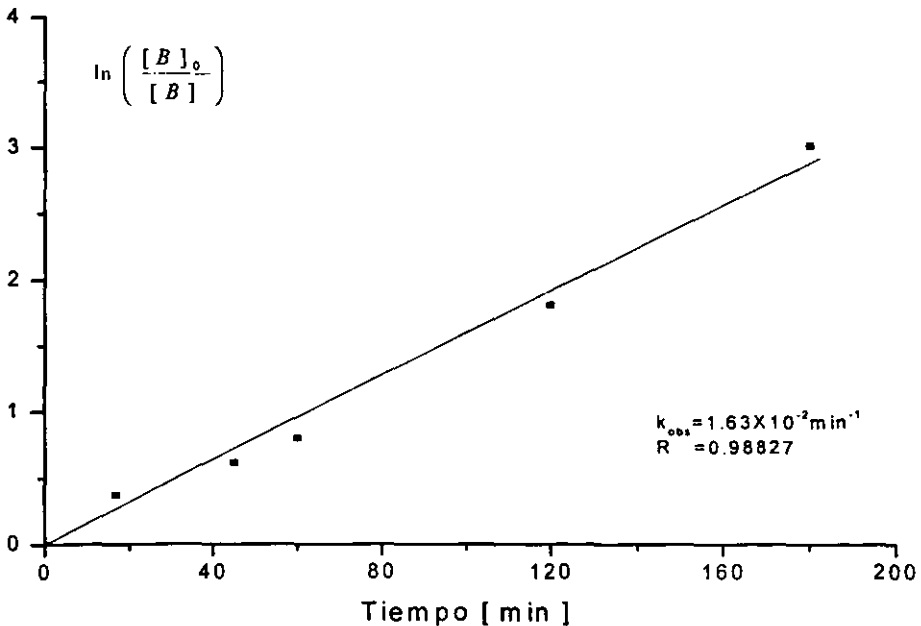


Figura 3.1.1.2. Gráfico del modelo cinético para la reacción de transesterificación con exceso de BEB a 190°C.

El valor de la constante de rapidez de reacción observada tiene un valor de $k_{obs} = 1.63 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, que corresponde al producto de $k^*[A]$, donde la $[A]$ es constante en todo momento, de manera que el valor real de la constante de la rapidez de reacción es $k = 1.81 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. De acuerdo al valor del coeficiente de correlación los datos ajustan bien a una reacción de pseudo primer orden. Dado que la reactividad de las moléculas es la misma, el comportamiento del BEB frente a un exceso de NEN sería el mismo, por lo que se puede decir que el orden total de la reacción es de segundo orden.

El análisis de esta reacción también puede hacerse por medio del cálculo del tiempo de vida media, es decir, el tiempo necesario para que se convierta la mitad de la concentración inicial. De acuerdo al pseudo primer orden que sigue esta reacción la expresión para el tiempo de vida media es:

$$t_{1/2} = \frac{0.69315}{k}$$

El valor del tiempo de vida media es de 38.3 minutos lo que indica que en el gráfico cinético se mantiene una tendencia lineal por más de 5 veces el valor de su tiempo de vida media, esto indica que la reacción efectivamente sigue un primer orden con respecto a cada uno de los compuestos modelo, lo que indica que el orden total es de segundo grado.

3.1.2. Reacción de transesterificación entre el BEB y NEN con catalizador.

La reacción de transesterificación entre el BEB y NEN con acetato de zinc como catalizador se realizó en un intervalo de temperaturas que va desde los 170 a los 210°C con el fin de observar el efecto de la temperatura sobre el tiempo de reacción así como obtener las constantes de velocidad de reacción a diferentes temperaturas para posteriormente evaluar los parámetros de la ecuación de Arrhenius. El uso del catalizador es para reducir el tiempo y temperatura de reacción tal como se usa comúnmente en la etapa de transesterificación en la síntesis de los poliésteres.

En todos los casos, el objetivo principal es estudiar la reacción hasta que llegue al equilibrio, condición importante para obtener los parámetros cinéticos que describen a esta. Los tiempos de reacción para cada temperatura variaron, ya que mientras para la temperatura de 170°C casi se alcanzó el equilibrio en un tiempo de 10 horas, para temperaturas mayores que van de 180-210°C los tiempos en los cuales se alcanzaba el equilibrio disminuían de 3 a 5 horas. Esto se debe a que la actividad del catalizador aumenta a temperaturas mayores favoreciendo la formación más rápida del producto y por lo tanto del equilibrio.

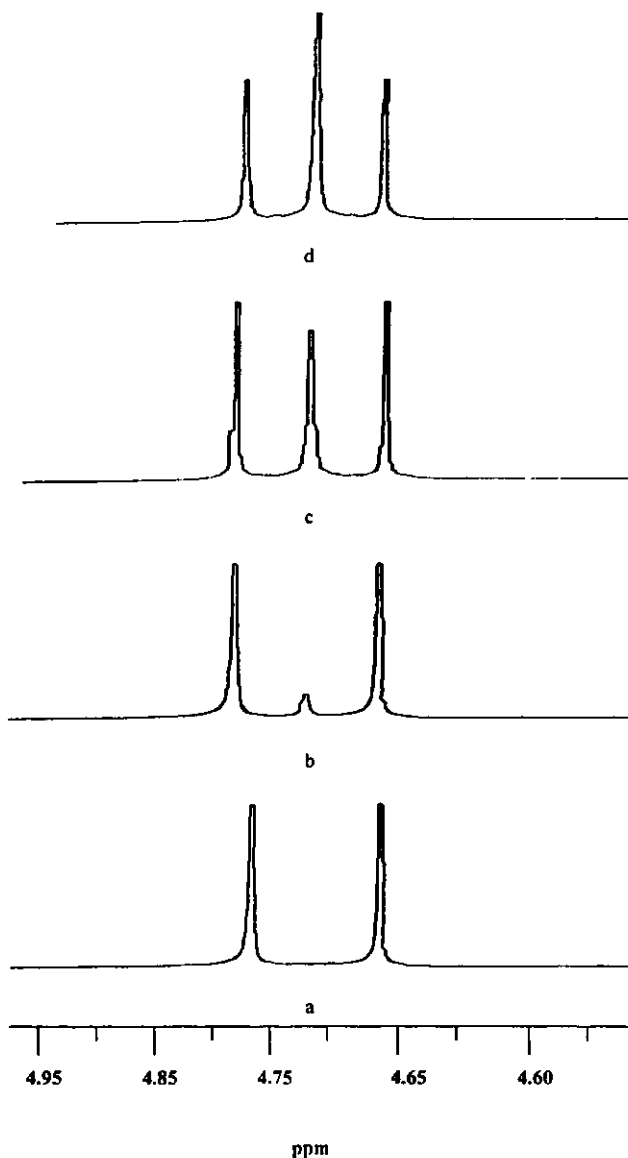


Figura 3.1.2.1. Espectros de RMN ^1H de la reacción de transesterificación del BEB y NEN a 210°C . a) 0 minutos, b) 10 minutos, c) 30 minutos y d) 200 minutos de reacción.

Los espectros de RMN ¹H para todas las temperaturas muestran un comportamiento similar al que se muestra en la Figura 3.1.2.1. A medida que la reacción de transesterificación entre el BEB y NEN avanza, la señal intermedia que corresponde a la del producto formado aumenta hasta llegar a un punto donde su valor se mantiene constante, es ahí cuando se da el equilibrio. La temperatura es un factor muy importante para lograr niveles altos de transesterificación, ya que a 210°C se alcanzó un 48% de transesterificación a 170°C tan sólo se alcanzó un 41%. A 190°C, sin embargo el grado de transesterificación no aumentó.

Fracciones mol convertidas a 170°C			
Tiempo	X_{NEN}	X_{BEN}	X_{HEB}
0	0.5	0	0.5
100	0.4177	0.1421	0.4400
200	0.3488	0.2739	0.3677
300	0.3589	0.2834	0.3670
400	0.3296	0.3249	0.3503
500	0.3130	0.3943	0.2926
600	0.2928	0.4144	0.2926

Tabla 3.1.1.2.

Fracciones mol convertidas a 180°C			
Tiempo [min]	X_{NEN}	X_{BEN}	X_{HEB}
0	0.5	0	0.5
60	0.46	0.0529	0.4813
120	0.45	0.1088	0.4403
180	0.3973	0.2454	0.3821
210	0.3661	0.2586	0.344
270	0.3410	0.3843	0.3069
300	0.3087	0.3856	0.2732
330	0.297	0.4378	0.265

Tabla 3.1.1.3

Fracciones mol convertidas a 190°C			
Tiempo [min]	X_{NEN}	X_{BEN}	X_{HEN}
0	0.5	0	0.5
3	0.4742	0.0944	0.4612
10	0.4527	0.0966	0.4527
20	0.4410	0.0977	0.4292
30	0.4054	0.2261	0.3684
45	0.4050	0.2453	0.3496
60	0.4027	0.2575	0.3398
100	0.3638	0.3478	0.2916
145	0.3605	0.3847	0.2513
200	0.3416	0.42	0.2383

Tabla 3.1.1.3.

Fracciones mol convertidas a 200°C			
Tiempo [min]	X_{NEN}	X_{BEN}	X_{HEN}
0	0.5	0	0.5
3	0.4676	0.047	0.4849
10	0.4485	0.1096	0.44418
30	0.3135	0.3979	0.2965
45	0.3098	0.4097	0.294
60	0.3049	0.4242	0.2921
80	0.2936	0.4515	0.2832
100	0.2696	0.4591	0.2815
120	0.2593	0.4714	0.2709
160	0.2521	0.4645	0.2594
200	0.2345	0.4708	0.2348

Tabla 3.1.1.4.

Fracciones mol convertidas a 210°C			
Tiempo [min]	X_{NEN}	X_{BEN}	X_{BEB}
0	0.5	0	0.5
10	0.4327	0.07272	0.4945
30	0.3286	0.3802	0.2911
45	0.2827	0.4285	0.2887
90	0.2709	0.4573	0.2822
135	0.2696	0.4634	0.2729
180	0.2639	0.4887	0.2663
225	0.2516	0.4808	0.2656
270	0.2458	0.4820	0.2654
360	0.2455	0.4722	0.2551

Tabla 3.1.1.5

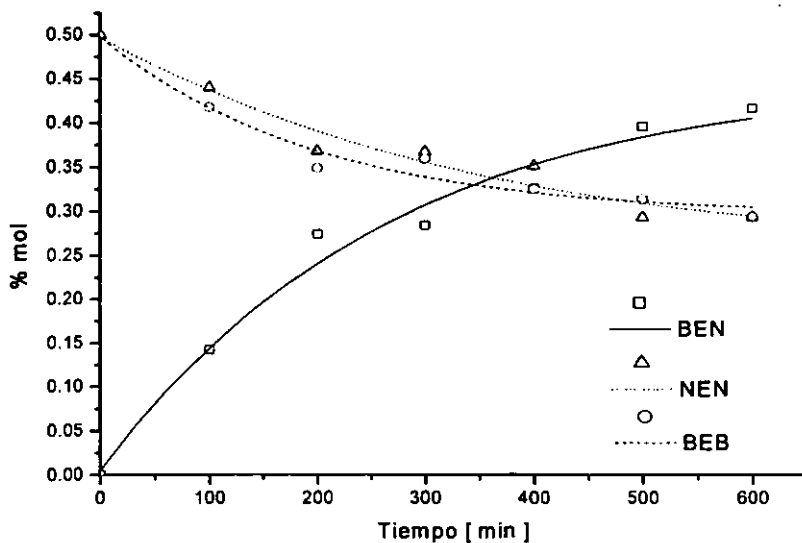


Figura 3.1.2.3. Conversión en la reacción de transesterificación entre el BEB y NEN a 170°C.

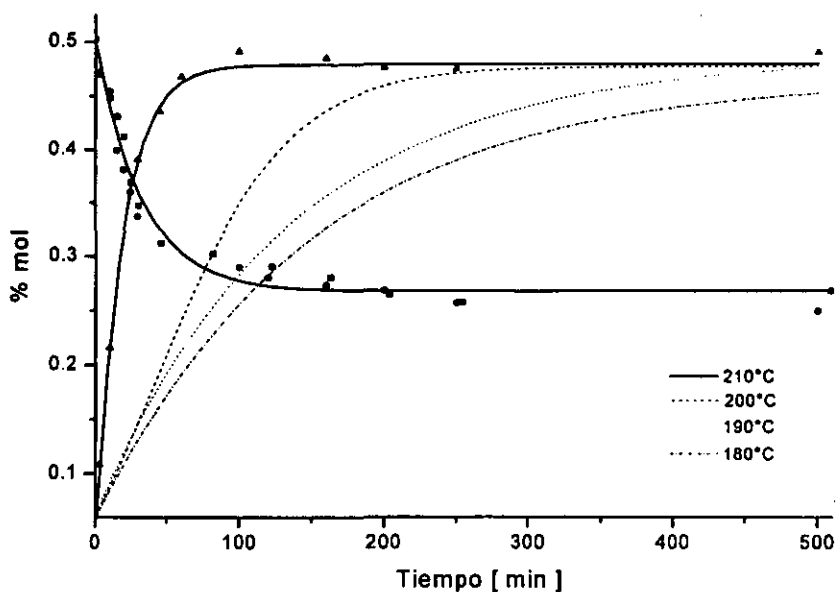


Figura 3.1.2.4. Conversión en la reacción de transesterificación entre el BEB y NEN a varias temperaturas.

En el intervalo de temperaturas en el cual se trabajó se puede ver que en todos los casos la máxima conversión está en un intervalo que va de 42 al 48% y que independientemente de la temperatura este valor se conserva. Mientras que los valores tanto de BEB como NEN están en un intervalo del 25-29%. La rapidez con la que se alcanza el equilibrio es función de la temperatura, ya que mientras a 180°C la rapidez con la que se llega a ese estado es menor a 210°C es mayor (ver figura 3.1.2.4.). Es importante mencionar el comportamiento que sigue la reacción principalmente a 180°C y 190°C es el resultado de extrapolar sus valores mediante una suavización de la curva de conversión.

El desplazamiento químico de los protones alifáticos tanto del PET como del PEN no coinciden con los compuestos modelo porque el entorno químico es diferente. Debido a que mientras los poliésteres están constituidos por grandes cadenas con ésteres y grupos alifáticos, los cuales tienen una contribución magnética adicional en la molécula razón por la que su desplazamiento químico se da en campos ligeramente más bajos. En cambio los compuestos modelo no tienen esa influencia por lo que emiten en un campo ligeramente mayor. El nuevo componente que se forma durante la reacción da una señal intermedia entre los compuestos originales al igual que en el sistema polimérico. El ejemplo de lo que pasa en el sistema polimérico indica claramente que sigue el mismo comportamiento que en el caso de la reacción entre los compuestos modelo.

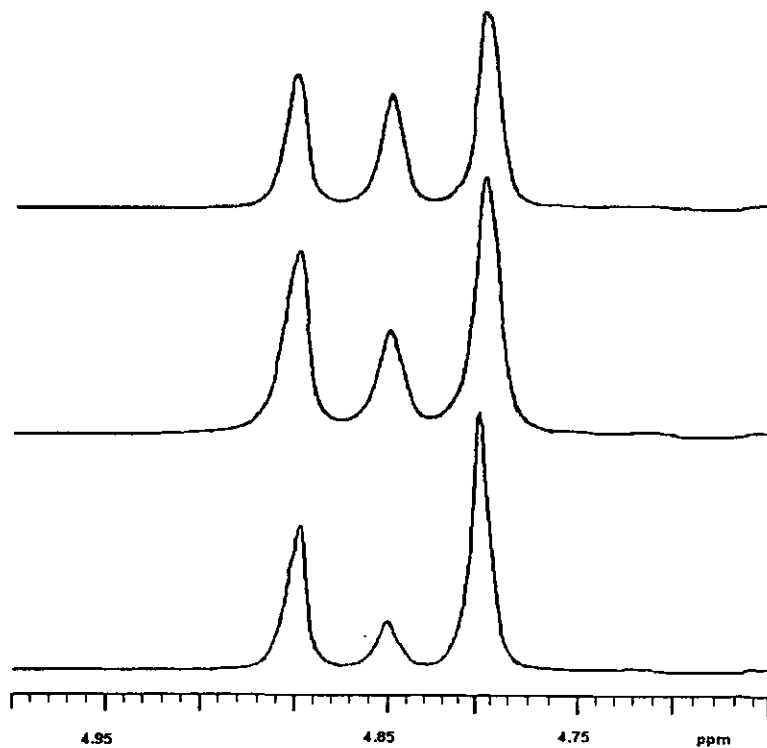


Figura 3.1.2.5. Espectros de RMN ^1H para la reacción de transesterificación entre PET y PEN.

3.1.3. Reacción de transesterificación entre el BEB y NEN sin catalizador.

Esta reacción se llevó a cabo en un intervalo de temperaturas de 220 a 250°C. La ausencia de catalizador (acetato de zinc) no tuvo un efecto significativo sobre el avance de la reacción, ya que se tuvo un valor de conversión del 43%, un comportamiento similar al que se presentó a temperaturas más bajas pero con catalizador. Los espectros de RMN ^1H tienen un aspecto similar al de la reacción con catalizador.

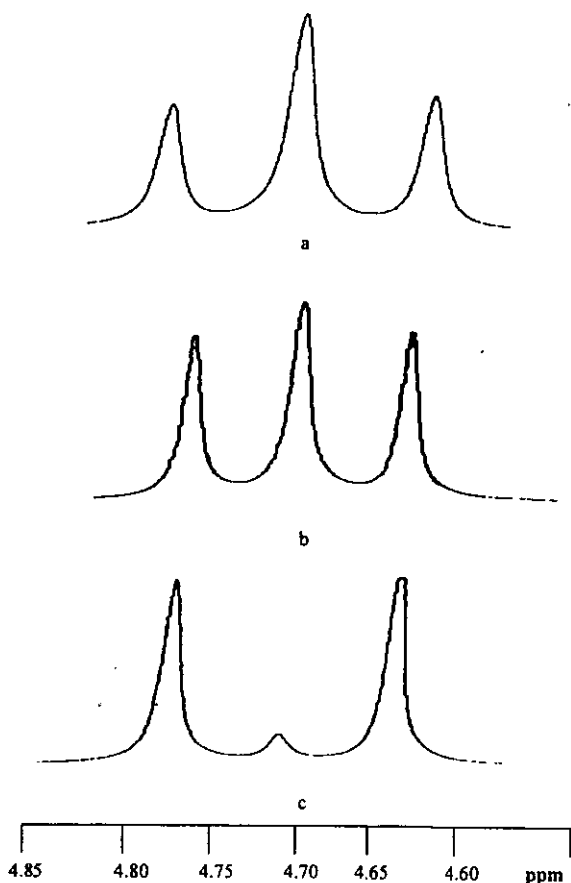


Figura 3.1.2.4.1. Espectros de RMN ^1H de la reacción de transesterificación entre el BEB y NEN a 250°C. a) 330 minutos, b) 45 minutos y c) 10 minutos.

3.2. Reversibilidad de la reacción de transesterificación entre el BEB y NEN.

La reacción de transesterificación es reversible y por lo tanto es importante determinar cual es el grado de reversibilidad que se alcanza. El 1-benzoato,2-naftoato de etilenglicol (BEN) fue calentado a una temperatura de 210°C en ampollas selladas. Los resultados muestran que este reacciona consigo mismo para dar los compuestos iniciales, sin que la reversibilidad sea completa, es decir, en todo momento coexisten los tres. El equilibrio se alcanzó en 150 minutos.

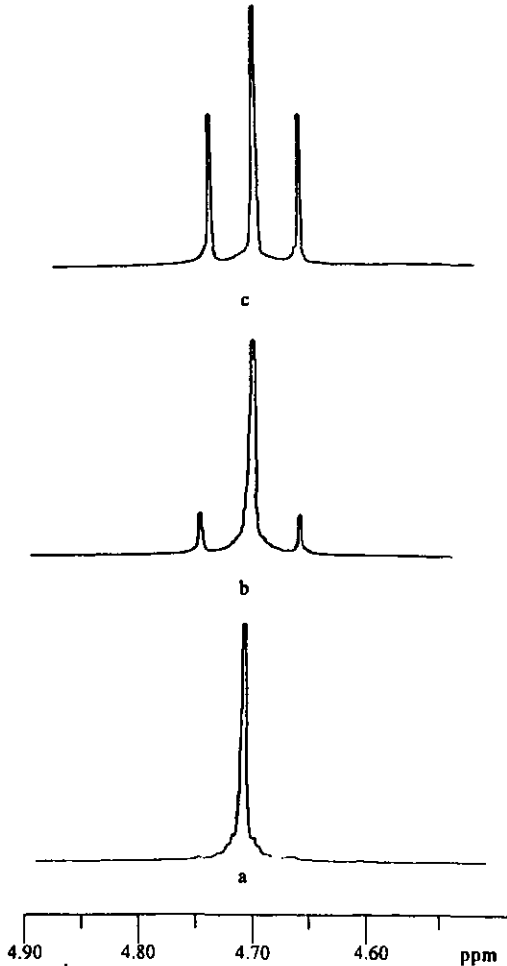
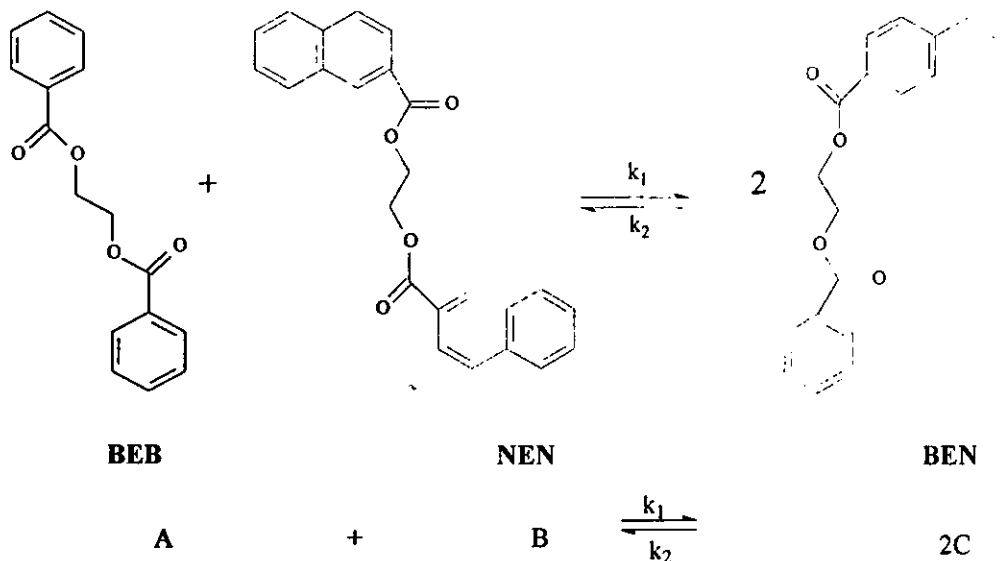


Figura 3.2. 1. Espectros de RMN ¹H para la reversibilidad del BEN a 210°C. a) 10 minutos, b) 45 minutos y c) 150 minutos.

3.3. Cinética de la reacción de transesterificación entre el BEB y NEN.

3.3.1. Modelo cinético.

En forma general la reacción puede representarse de acuerdo al siguiente esquema:



De acuerdo con la estequiometría de la reacción, la variación de la concentración con respecto al tiempo del compuesto C puede expresarse como:

$$\frac{d[C]}{dt} = k_1[A][B] - k_2[C]^2 \dots\dots\dots(3.3.1.1)$$

Donde [A], [B] y [C] son las fracciones mol de BEB, NEN y BEN respectivamente. En términos de las fracciones mol iniciales a_0 , b_0 y en función de la fracción mol convertida x , además de que $a_0 = b_0$, la ecuación (3.3.1.1) puede ser expresada como:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a_0 - \frac{x}{2})^2 - k_2x^2 \dots\dots\dots(3.3.1.2)$$

Donde x es la fracción mol de BEN en todo momento.

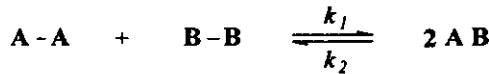
En el equilibrio la ecuación (3.3.1.2) se supone en estado estacionario, de esta suposición se puede obtener la expresión de la constante de equilibrio.

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{x_e^2}{\left(a_0 - \frac{x_e}{2}\right)^2} \dots\dots\dots(3.3.1.3)$$

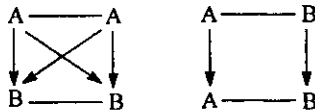
Donde el subíndice *e* indica los valores al equilibrio. Bajo esta condición la tendencia de los valores experimentales de las fracciones mol son $a_e = b_e \sim 0.25$ y $c_e = x_e \sim 0.5$, por lo tanto $K=4$. Sin embargo, este resultado no está de acuerdo con el postulado de que en las reacciones de intercambio éster-éster las constantes de rapidez de reacción deben ser iguales, esto es que $K=1$.²⁰

El expresar el modelo cinético bajo estas consideraciones es incorrecto, por lo que es necesario establecer la relación que guarda la reactividad de los grupos funcionales de los compuestos con su comportamiento cinético.

Alternativamente la reacción puede expresarse como:



Donde A-A son los grupos funcionales éster del BEB y B-B del NEN respectivamente. En este caso podemos hablar de compuestos doblemente reactivos, en cambio el producto formado aún cuando posee las dos unidades su reactividad no es doble por que su entorno molecular es diferente. Los arreglos de los grupos funcionales involucrados que se muestran en el siguiente esquema permite ver que para la reacción irreversible hay cuatro formas en las que los ésteres de los compuestos modelos pueden interactuar, mientras que en la reacción reversible el producto formado que contiene los ésteres solo hay dos maneras mediante las cuales se puede recombinar. La recombinación que da pie a la reversibilidad de la reacción se debe únicamente a la máxima entropía que busca el sistema.



En este caso la expresión de la constante de equilibrio puede escribirse como:

$$K = \frac{(ab)_e}{(2a_e)(2b_e)} = \frac{(ab)_e}{4a_e b_e} \dots\dots\dots(3.3.1.4)$$

Con $a_e=b_e=0.25$ y $c_e=(ab)_e=0.5$, el valor de la constante de equilibrio es la unidad. Este resultado ya concuerda con el postulado de que las constantes de velocidad de reacción reversible e irreversible deben tener el mismo valor en una reacción de intercambio o transesterificación.²⁰

Definiendo la fracción molar ab al tiempo t como x , la expresión de velocidad de reacción puede expresarse como:

$$\frac{dx}{dt} = 4k_1 \left(a_0 - \frac{x}{2} \right) \left(b_0 - \frac{x}{2} \right) - k_2 x^2 \dots\dots\dots(3.3.1.5)$$

Donde a_0 y b_0 son las fracciones molares iniciales de los grupos reactivos éster de BEB y NEN. Como los reactivos iniciales están en cantidades equimolares ($a_0= b_0$), la ecuación (5) puede ser escrita de la siguiente forma:

$$\frac{dx}{dt} = 4k_1 \left(a_0 - \frac{x}{2} \right)^2 - k_2 x^2 \dots\dots\dots(3.3.1.6)$$

Integrando la ecuación (6) con $k_1=k_2$ obtenemos la expresión cinética final:

$$\frac{1}{4a_0} \ln \left(\frac{a_0}{a_0 - x} \right) = kt \dots\dots\dots(3.3.1.7)$$

Este modelo cinético es de pseudo primer orden pero aplicable a una reacción de segundo orden reversible, ya que como se trata de una reacción cuyo comportamiento tiende al equilibrio se simplifica en su forma matemática. En comparación con el modelo propuesto por Devaux²², difiere en la forma de la ecuación ya que su planteamiento se baso en el análisis de un sistema de reacción totalmente diferente, mientras que en el caso de los compuestos modelo la ecuación cinética resultante fue producto del análisis de la reactividad de las moléculas reactantes. Es importante mencionar que en diversos estudios acerca de la cinética de la reacción de transesterificación entre PET / PEN^{15,23,24,25,26}, usan la ecuación de Devaux para calcular los parámetros cinéticos de la reacción de intercambio, siendo totalmente incorrecto porque esa expresión cinética fue formulada en términos de un sistema polimérico diferente y que por lo tanto no tiene validez para las mezclas PET / PEN.

3.3.2. Cálculo y análisis de los parámetros cinéticos de la reacción de intercambio.

Uno de los parámetros que más importancia tienen en la cinética química, por que describe como es la velocidad del cambio de reactivos a productos con respecto al tiempo, es la constante de velocidad de reacción. Del comportamiento que presente con respecto a la temperatura se puede inferir si en la reacción hay un cambio en el mecanismo, análisis que se puede llevar a cabo mediante la ecuación de Arrhenius. Para obtener los valores a varias temperaturas con y sin catalizador se aplicó el modelo cinético desarrollado (Ecuación 3.3.1.7) a los datos experimentales.

Como puede observarse en la Tabla 3.3.2.1, a medida que se incrementa la temperatura el valor de las constantes también aumenta, este comportamiento es el mismo aún cuando no se usa catalizador. A pesar de que la reacción sin catalizador se estudió a temperaturas más altas, el valor de las constantes de velocidad de reacción son más bajas. Esto quiere decir el acetato de zinc es muy importante, en primer lugar para reducir la temperatura y tiempo reacción y segundo para aumentar la velocidad de reacción, que se traduce en constantes más grandes. En el caso de las mezclas PET/ PEN, las constantes de velocidad que obtuvo Stewart et.al.¹⁵, son más altas ya que las temperaturas a las cuales proceso los polímeros estaban en un intervalo de los 275-305°C, sin embargo el modelo que utilizó fue el de Devaux et.al.²², por lo que pudiese haber un error en el valor que obtuvo. En general los valores reportados de las constantes para las mezclas difiere porque las condiciones experimentales son muy distintas, ya que por un lado las temperaturas de reacción son más altas, factor que tiene una enorme influencia sobre el comportamiento de la reacción, y por otro la expresión cinética que utilizan es diferente.

I. En presencia de 2% mol de ZnAc como catalizador.		II. Sin catalizador	
Temperatura [°C]	Constante de velocidad k[min ⁻¹]	Temperatura [°C]	Constante de velocidad k[min ⁻¹]
170	1.48x 10 ⁻³	220	4.94x10 ⁻⁴
180	2.68x10 ⁻³	230	1.71x10 ⁻³
190	5.11x10 ⁻³	240	3.21x10 ⁻³
200	1.05x10 ⁻²	250	5.85x10 ⁻³
210	1.34x10 ⁻²		

Tabla 3.3.2.1. Constantes de velocidad de reacción a varias temperaturas.

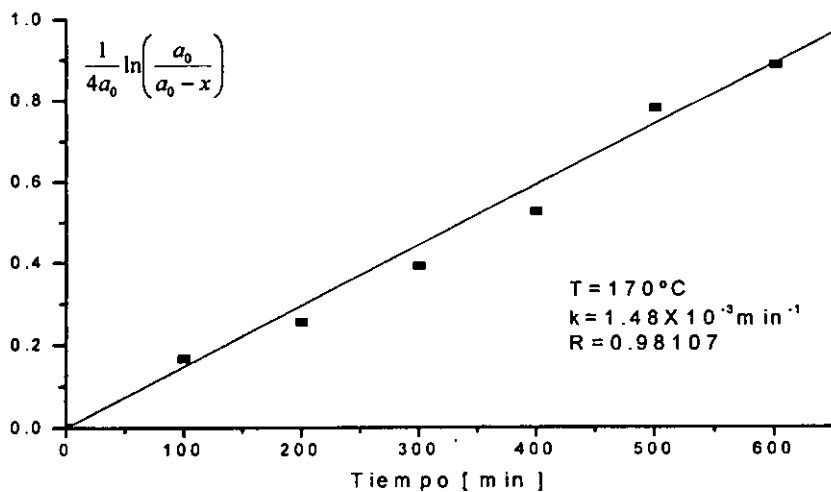


Figura 3.3.2.1. Gráfica de la cinética de la reacción de transesterificación entre BEB y NEN a una temperatura de 170°C con acetato de zinc como catalizador.

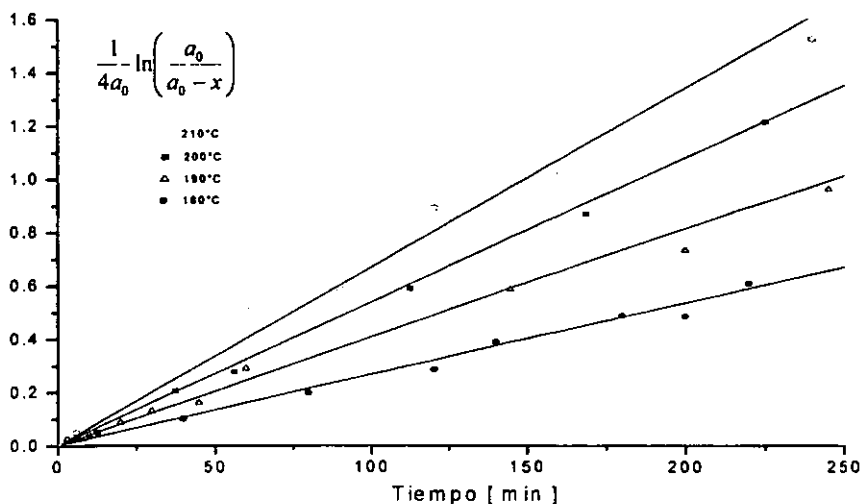


Figura 3.3.2.2. Gráfica de la cinética de la reacción entre BEB y NEN a varias temperaturas con acetato de zinc.

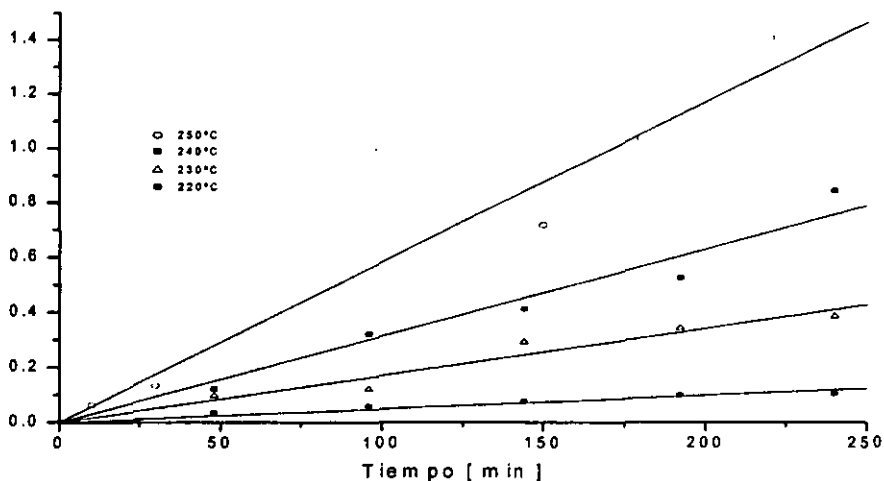


Figura 3.2.2.3. Gráfica de la cinética de la reacción de transesterificación entre BEB y NEN a varias temperaturas sin catalizador.

La dependencia con la temperatura de las constantes de velocidad de reacción la da la ecuación de Arrhenius³¹, la cual se expresa de la siguiente forma:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(3.3.2.1)$$

Donde A es el factor pre-exponencial, E_a la energía de activación, R la constante universal de los gases y T la temperatura en grados absolutos (K). Para conocer los valores de E_a y A es necesario linealizar la ecuación (3.3.2.1), para después usar los valores de las constantes a diferentes temperaturas con y sin catalizador, la forma lineal de la ecuación (3.3.2.1) puede escribirse como:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \dots\dots\dots(3.3.2.2)$$

En este caso la pendiente es $-E_a/R$ y la ordenada al origen es $\ln A$

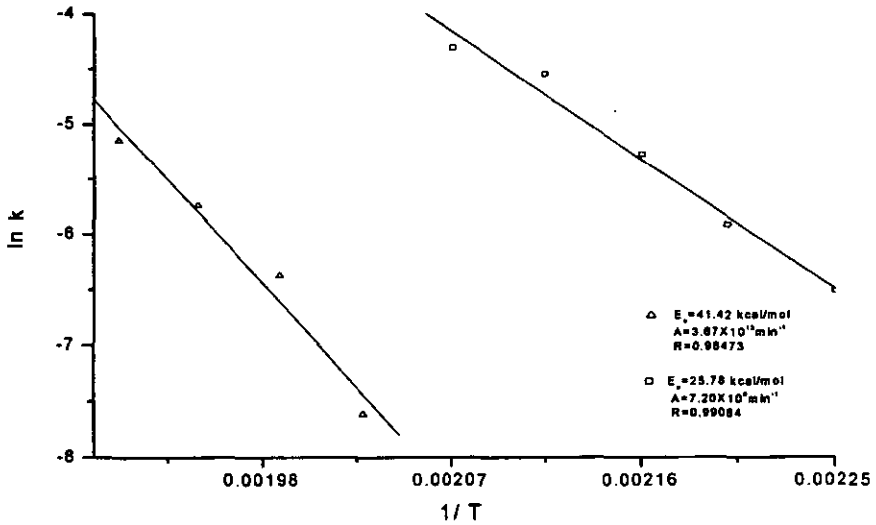


Figura 3.3.2.3. Energía de activación de la reacción de intercambio: Δ sin catalizador, \square con catalizador.

Energía de activación [kcal/mol]	
Sin catalizador	Con catalizador
41.42	25.76

Tabla 3.3.2.2.

El comportamiento lineal de la energía de activación a diferentes temperaturas indica que no hay un cambio en el mecanismo de reacción, ya que si no hubiese sido así, su forma sería no tal como se muestra en la Figura 3.3.2.3. Esto es muy importante porque es la evidencia más directa de que la reacción de transesterificación procede por un solo mecanismo. Los valores de la energía de activación difieren porque mientras que en las reacciones catalizadas con acetato de zinc se necesita menor energía para que se forme el intermediario, en tanto que cuando no se usa catalizador se necesita una energía mayor para que la reacción se efectúe.

De esta forma la dependencia con la temperatura de las constantes de velocidad de reacción, pueden escribirse como la ecuación de Arrhenius como sigue:

Con catalizador

$$k \text{ (min}^{-1}\text{)} = 7.20 \times 10^9 \exp(-12975/T)$$

Sin catalizador

$$k \text{ (min}^{-1}\text{)} = 3.67 \times 10^{15} \exp(-20847/T)$$

Capítulo IV

Conclusiones.

La comprensión clara de la cinética de la reacción de transesterificación de las mezclas PET / PEN es muy importante para poder establecer una relación entre el comportamiento de la reacción y el procesamiento de estos polímeros. Tanto el PET como el PEN son poliésteres inmiscibles y por lo tanto no forman mezclas homogéneas de fases, sin embargo, cuando son procesados a altas temperaturas su compatibilidad crece como resultado de haberse dado la reacción de intercambio o de transesterificación. Los resultados obtenidos de haber estudiado la reacción de transesterificación con compuestos modelos tales como el dibenzoato de etilenglicol (BEB) y el dinaftoato de etilenglicol (NEN) nos permiten llegar a las siguientes conclusiones.

- La reacción de transesterificación con compuestos modelo es de segundo orden reversible. Dado que es una reacción que tiende al equilibrio la expresión cinética se simplifica a una de pseudo primer orden. Siendo esta diferente a la obtenida y utilizada en diversos estudios publicados acerca de la cinética de la reacción entre PET y PEN.
- El grado de reversibilidad observado en la reacción es una clara evidencia de que las constantes de rapidez y por lo tanto la rapidez de reacción tanto irreversibles como reversibles son iguales.
- Las condiciones controladas bajo las cuales se estudió esta reacción permitieron seguir una cinética única, lo que significa que los valores de los parámetros cinéticos obtenidos corresponden a una única reacción y no contempla la posibilidad de que haya ocurrido otro tipo de reacción en el sistema.
- El comportamiento lineal de las constantes de velocidad de reacción con respecto al inverso de la temperatura indica que la reacción procede por un solo mecanismo de reacción y que éste es independiente de la temperatura: el de directo intercambio de ésteres.
- En la reacción entre el BEB y NEN se obtuvo una energía de activación de 107.85 kJ/mol cuando se usó acetato de zinc como catalizador. Este valor está muy cerca del intervalo aceptado para las reacciones de intercambio de ésteres de acuerdo con la referencia (20) que es de 130-150 kJ/mol para reacciones entre poliésteres.
- Los resultados obtenidos en este trabajo permiten dejar claro que el mecanismo por el cual la reacción procede es de intercambio directo de ésteres, con un segundo orden reversible y que el modelo cinético describe bien el comportamiento con respecto al tiempo.

- Los parámetros cinéticos obtenidos permitirán entender cual es el comportamiento de la reacción y su influencia en la formación de los copolímeros de las mezclas PET/PEN, lo que se traduce en un aumento de la compatibilidad de los polímeros y por lo tanto su importancia en las propiedades físicas, aspecto que hasta ahora no sido estudiado.

ESTA TESIS NO SALE DE LA BIBLIOTECA

REFERENCIAS

1. Información de datos económicos acerca de PET. Tecnon Ltd.
2. Centro Empresarial del Plástico, Poliéster Termoplástico, 1998.
3. Enciclopedia del Plástico 2000. Tomo I. Centro Empresarial del Plástico.
4. Dzieciol M, Trzeszczynski J, J. Of Polym. Sci, Vol.69,pp.2377-2381,1998.
5. Occhiello. E, Abis. L, Polymers for Advanced Technologies, Vol.7, pp. 365-373, 1996.
6. Jabarin, S, The Polymeric Materials Encyclopedia, 1996.
7. Defosee, M.T., Modern Plastics International, Vol.30.,No.1, January 2000.
8. Gabriele. M.C., Modern Plastics International, Vol.29.,No.12, December 1999.
9. Ihm, D.W., Chang, C.G. et.al., J. Of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., Vol.34,pp.2841-2850, 1996.
10. Amoco NDC. Elements., Vol.4, Spring'97.
11. Chun-Shan Wang and Yih-Min Sun, J. Of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., Vol.32, pp.1305-1315, 1994.
12. Hernández M.A et.al, Boletín, Sociedad Polimérica de México, Vol.1, No.3, pp.9-14, 1999.
13. Amoco NDC., Extending the Use of Polyesters in Films., Bulletin FA-16b., January 1996.
14. Amoco NDC., High Performance Fiber Applications., Bulletin FA-14*, Amoco Chemical., October 1995.
15. Stewart, M.E., Cox, J.A. and Naylor, D.M., Polymer, Vol.34, No. 19, pp.4060-4067,1993.
16. Amoco NDC., Extending the Use of Polyesters in Packaging, Bulletin FA-13b, Amoco Chemical, April 1996.
17. Porter, R.S. and Wang Li-Hui., Polymer, Vol.33, No.10, pp.2020-2030, 1992.
18. Jabarin,S.A and Tharmapuram, S.R., ANTEC 2000.
19. Mondragon, I., J. Appl. Sci., Vol.32., pp. 6191-6207,1986.Jabarin, S, The Polymeric Materials Encyclopedia, 1996.
20. Fakirov, S. Transreactions in Condensation Polymers, Wiley-VCH,1999.
21. Montaudo, G., Puglisi,G. And Samperi, F., Macromolecules., Vol.31, No. 3, pp.650-661,1998.
22. Devaux, J., Godard, P. And Mercier, J.P., Polym Eng. Sci., Vol.22, No.4. pp.229-233,1982.
23. Yamadera R and Murano M, J. Of Polym. Sci, Part A-1, Vol.5,pp.2259-2268,1967.
24. Kenwright AM, Peace SK,Richards RW, Bunn A, MacDonald WA, Polymer, Vol.40,pp.5851-5856,1999.
25. Collins S,Pawson C,Peace SK, Richards RW, Macromolecules, Vol.33, pp.2981-2988,2000.
26. Collins S, Kenwright AM, Pawson C,Peace SK, Richards RW, Macromolecules, Vol.33, pp.2974-2980,2000.

-
27. Corona, R.M. et.al. ANTEC 2000.
 28. Cassagnau, P. And Taha, M., J. Appl. Sci., Vol.60, pp.1765-1771, 1996.
 29. Hovenkamp SG, J. Of Polym. Sci. Part A-1, Vol.9, pp.3617-3625,1971.
 30. "Analisis Instrumental", Skoog, D., Leraly J., McGraw-Hill,1997.
 31. Logan, S.R. "Fundamentals of Chemical Kinetics", Longman, 1996.